

**Festphasenmikroextraktion (SPME)**  
**- Eine Alternative zu klassischen Extraktionstechniken -**

Entwicklung von Analysenverfahren zur Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln und  
anderen anthropogenen Stoffen aus Wässern unter Einsatz der SPME

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr.rer.nat.)

genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von ..... Jan Stien  
aus ..... Pinneberg

1. Referent: ..... Prof. Dr. Peter Winterhalter

2. Referent: .....apl. Prof. Dr. Ulrich Engelhardt

eingereicht am: ..... 18.10.2000

mündliche Prüfung (Disputation) am: 8.12.2000

2001

(Druckjahr)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1998 bis Oktober 2000 am Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH in Mülheim an der Ruhr angefertigt.

### Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

#### Publikationen:

F. Werres, P. Balsaa, J. Stien, A. Schneider, P. Winterhalter, H. Overath:  
**Automatisierte Bestimmung polarer Arzneimittlrückstände in Wässern mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) und Derivatisierung,**  
Vom Wasser 94, 2000, Seite 135-147

#### Tagungsbeiträge:

J. Stien:

**Anwendung der Festphasenmikroextraktion (SPME) in der Umweltanalytik,**

35. Arbeitstagung des Regionalverbandes Nord der Lebensmittelchemischen Gesellschaft der GDCh, 3. und 4. April 2000, Technische Universität Braunschweig

J. Stien:

**Effizienzsteigerung durch SPME bei der Bestimmung anthropogener organischer Stoffe in Gewässern,**

Umweltanalytiktag NRW 2000, 19. – 21. Juni 2000, Mülheim an der Ruhr

#### Poster:

F. Werres, P. Balsaa, J. Stien, A. Schneider, P. Winterhalter, H. Overath:  
**Automatisierte Bestimmung polarer Arzneimittlrückstände in Wässern mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) und Derivatisierung,**  
Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 29. – 31. Mai 2000, Weimar

Danksagung:

Mein besonderer Dank gilt meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. Peter Winterhalter vom Institut für Lebensmittelchemie an der Technischen Universität Braunschweig für die Betreuung dieser Arbeit.

Danken möchte ich auch Herrn apl. Prof. Dr. Ulrich Engelhardt vom Institut für Lebensmittelchemie an der Technischen Universität Braunschweig für die Übernahme des Korreferats.

Für die Bereitstellung des interessanten Themas danke ich dem wissenschaftlichen Leiter des IWW Rheinisch-Westfälischen Instituts für Wasserforschung, Herrn Prof. Dr. Horst Overath.

Bei den Leitern der Abteilung Organisch Chemische Analytik, Herrn Dr. Friedrich Werres und Herrn Dr. Peter Balsaa möchte ich mich für die sehr gute Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit bedanken. Ihre ständige Diskussionsbereitschaft hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die freundliche Integration in die Abteilung sowie die vielseitige Unterstützung möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung Organisch Chemische Analytik bedanken: Alexandra Doll, Sabine Janett, Andrea Krimphoff, Holger Malmedy, Uschi Neuhaus, Antonius Schulze-Besseling und Susanne Zerebecki.

Auch den beiden Diplomanden Armin C. Schneider und Jörn H. Spanuth danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Lebensmittelchemie der Technischen Universität Braunschweig, insbesondere Herrn Dr. Holger Knapp und Herrn Michael Ginz für ihre Unterstützung bei der Arbeit mit der LC/MS-Technik.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Mutter bedanken, die mit ihrer Unterstützung das Studium und damit auch diese Arbeit erst möglich gemacht hat.

Mein ganz besonders Dank gilt auch meiner lieben Freundin Annett. Mit nicht enden wollender Toleranz und Geduld ist sie stets für mich da und gibt mir den nötigen Rückhalt.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Ziel der Arbeit .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3</b>	<b>Stand der Technik .....</b>	<b>4</b>
1.3.1	Flüssig-flüssig-Extraktion .....	5
1.3.2	Festphasenextraktion .....	5
1.3.3	Festphasenmikroextraktion .....	6
<b>2</b>	<b>STOFFAUSWAHL .....</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 1 mittels SPME .....</b>	<b>16</b>
3.1.1	Flüssigkeitschromatographische Untersuchungen .....	17
3.1.1.1	Optimierung der chromatographischen Bedingungen .....	17
3.1.1.2	Variation der Bedingungen für die SPME .....	19
3.1.1.3	Untersuchungsparameter vor und nach der Optimierung.....	31
3.1.1.4	Statistische Parameter .....	32
3.1.1.5	Weitere Untersuchungen .....	36
3.1.2	Flüssigkeitschromatographische Untersuchungen mit massenspektrometrischer Detektion .....	42
3.1.3	Gaschromatographische Untersuchungen .....	51
3.1.3.1	Optimierung der chromatographischen Bedingungen .....	52
3.1.3.2	Bestimmung der Parameter für die SPME .....	58
3.1.3.3	Statistische Parameter .....	59
<b>3.2</b>	<b>Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 2 mittels SPME .....</b>	<b>67</b>
3.2.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen .....	67
3.2.2	Statistische Parameter .....	69
<b>3.3</b>	<b>Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 3 mittels SPME .....</b>	<b>79</b>
3.3.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen .....	79
3.3.2	Optimierung der Bedingungen für die SPME .....	80

---

3.3.2.1	Ermittlung des geeigneten Fasertyps .....	80
3.3.2.2	Einfluß der Anreicherungstemperatur .....	81
3.3.2.3	Einfluß der zugegebenen Kochsalzmenge .....	82
3.3.3	Statistische Parameter .....	83
<b>3.4</b>	<b>Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von</b>	
	<b>Substanzen aus Gruppe 4 mittels SPME .....</b>	<b>86</b>
3.4.1	Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon .....	87
3.4.1.1	Derivatisierung mit Diazomethan .....	88
3.4.1.2	Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid .....	92
3.4.2	Halogenalkancarbonsäuren .....	97
3.4.2.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen .....	97
3.4.2.2	Optimierung der Bedingungen für die SPME .....	98
3.4.2.3	Statistische Parameter .....	98
3.4.3	Weitere Verbindungen der Gruppe 4 .....	100
3.4.3.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen .....	100
3.4.3.2	Optimierung der Bedingungen für die SPME .....	101
3.4.3.3	Statistische Parameter .....	104
3.4.4	Polare Arzneimittelrückstände .....	106
3.4.5	Phenylsulfonamide .....	110
<b>3.5</b>	<b>Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von</b>	
	<b>Substanzen aus Gruppe 5 mittels SPME .....</b>	<b>114</b>
3.5.1	Glyphosat und AMPA .....	114
3.5.2	Amitrol .....	116
3.5.3	Dimethoat .....	117
<b>3.6</b>	<b>Untersuchung von Wässern mit stärkerer Matrixbelastung .....</b>	<b>118</b>
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>125</b>
<b>5</b>	<b>FAZIT .....</b>	<b>132</b>

<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>134</b>
<b>6.1</b>	<b>Beschreibung der Untersuchungsverfahren .....</b>	<b>134</b>
6.1.1	Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 1 .....	134
6.1.1.1	Analysenverfahren mittels manueller SPME und HPLC .....	134
6.1.1.2	Analysenverfahren mittels automatisierter SPME und GC .....	134
6.1.2	Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 2 .....	135
6.1.2.1	Analysenverfahren mittels manueller SPME und GC .....	135
6.1.2.2	Analysenverfahren mittels automatisierter SPME und GC .....	135
6.1.3	Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 3 .....	136
6.1.4	Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 4 .....	136
6.1.4.1	Analysenverfahren für Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon mittels SPME und GC .....	136
6.1.4.2	Analysenverfahren für Halogenalkancarbonsäuren mittels manueller SPME und GC .....	137
6.1.4.3	Analysenverfahren für weitere Verbindungen der Gruppe 4 mittels automatisierter SPME und GC .....	138
6.1.5	Analysenverfahren zur Bestimmung polarer Arzneimittlrückstände mittels automatisierter SPME und GC .....	138
6.1.6	Analysenverfahren zur Bestimmung von Phenylsulfonamiden .....	139
6.1.6.1	Verfahren zur Bestimmung von Phenylsulfonamiden mittels automatisierter SPME und GC .....	139
6.1.6.2	Verfahren zur Bestimmung von Phenylsulfonamiden mittels Festphasenextraktion und GC .....	139
6.1.7	Versuchsbeschreibungen zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 5 .....	140
6.1.7.1	Glyphosat und AMPA .....	140
6.1.7.2	Amitrol .....	141
6.1.7.3	Dimethoat .....	142
<b>6.2</b>	<b>Probenahme und Aufarbeitung von Oberflächenwasser als Modellwasser.....</b>	<b>142</b>
<b>6.3</b>	<b>Verwendete Geräte und Meßbedingungen .....</b>	<b>143</b>
6.3.1	Untersuchungen: Gruppe 1 .....	143
6.3.1.1	Optimierung der chromatographischen Bedingungen .....	143
6.3.1.2	Kombination der SPME mit der HPLC durch Desorption in Acetonitril/Wasser .....	144
6.3.1.3	Optimierte Meßbedingungen für die flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen mittels SPME .....	145
6.3.1.4	Messungen mittels HPLC/MS .....	146

6.3.1.5	Optimierung der chromatographischen Bedingungen .....	148
6.3.1.6	Massenspektrometrische Messungen mittels Schubstange.....	149
6.3.1.7	Untersuchungen mittels SPME und GC/MS .....	150
6.3.2	Untersuchungen: Gruppe 2 .....	151
6.3.2.1	Überprüfung der chromatographischen Trennung.....	151
6.3.2.2	Ermittlung der Bestimmungsgrenzen bei den Untersuchungen mittels SPME	152
6.3.2.3	Bestimmung von Linearität, Reproduzierbarkeit, Anreicherungsraten und Erstellung von Adsorptionszeitprofilen .....	154
6.3.3	Untersuchungen: Gruppe 3 .....	155
6.3.4	Untersuchungen: Gruppe 4 (Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon) .	156
6.3.4.1	Derivatisierung mit Diazomethan .....	156
6.3.4.2	Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid .....	157
6.3.5	Untersuchungen: Gruppe 4 (Halogenalkancarbonsäuren).....	158
6.3.6	Untersuchungen: Gruppe 4 (Weitere Verbindungen).....	159
6.3.7	Untersuchungen: Gruppe 4 (Arzneimittelrückstände) .....	160
6.3.7.1	Derivatisierung mit Diazomethan .....	160
6.3.7.2	Derivatisierung mit TMSH .....	161
6.3.8	Untersuchungen: Gruppe 4 (Phenylsulfonamide).....	162
6.3.9	Untersuchungen: Gruppe 5 (Glyphosat und AMPA) .....	163
6.3.10	Untersuchungen: Gruppe 5 (Amitrol).....	164
6.3.11	Untersuchungen: Gruppe 5 (Dimethoat).....	165
<b>6.4</b>	<b>Eigenschaften und Verwendungsbedingungen der eingesetzten SPME-Fasern .....</b>	<b>166</b>
<b>6.5</b>	<b>Angaben zu verwendeten Standardsubstanzen, Chemikalien und Lösungsmitteln .....</b>	<b>166</b>
6.5.1	Lösungsmittel.....	166
6.5.2	Standardsubstanzen .....	167
6.5.3	Reagenzien.....	169
<b>6.6</b>	<b>Für die Untersuchungen eingesetzte Geräte .....</b>	<b>169</b>
<b>6.7</b>	<b>Statistische Berechnungen.....</b>	<b>171</b>
6.7.1	Standardabweichung .....	171
6.7.2	Relative Standardabweichung (Variationskoeffizient).....	171
6.7.3	Korrelationskoeffizient nach Pearson .....	172
6.7.4	Signal/Rausch-Verhältnis und Bestimmungsgrenze .....	172
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>173</b>



---

<b>8</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>178</b>
<b>8.1</b>	<b>Substanzen der Gruppe 1 .....</b>	<b>178</b>
8.1.1	Molekülstrukturen und EI-Massenspektren .....	178
8.1.2	Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen .....	189
8.1.3	Zur Quantifizierung verwendete Fragmentionen.....	191
8.1.4	Adsorptionszeitprofile .....	192
8.1.5	Validierungskenndaten.....	198
<b>8.2</b>	<b>Substanzen der Gruppe 2 .....</b>	<b>200</b>
8.2.1	Molekülstrukturen und EI-Massenspektren .....	200
8.2.2	Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen .....	219
8.2.3	Zur Quantifizierung verwendete Fragmentionen.....	220
8.2.4	Adsorptionszeitprofile .....	221
8.2.5	Validierungskenndaten.....	231
<b>8.3</b>	<b>Substanzen der Gruppe 3 .....</b>	<b>232</b>
8.3.1	Molekülstrukturen und EI-Massenspektren .....	232
8.3.2	Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen .....	234
8.3.3	Zur Quantifizierung verwendete Fragmentionen.....	234
8.3.4	Adsorptionszeitprofile .....	235
8.3.5	Validierungskenndaten.....	237
<b>8.4</b>	<b>Substanzen der Gruppe 4 .....</b>	<b>238</b>
8.4.1	Molekülstrukturen und EI-Massenspektren .....	238
8.4.2	Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen .....	254
8.4.3	Zur Quantifizierung verwendete Fragmentionen.....	255
8.4.4	Adsorptionszeitprofile .....	256
8.4.5	Validierungskenndaten.....	264
<b>8.5</b>	<b>Polare Arzneimittelrückstände .....</b>	<b>267</b>
8.5.1	Molekülstrukturen und EI-Massenspektren .....	267
8.5.2	Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen .....	275
8.5.3	Zur Quantifizierung verwendete Fragmentionen.....	276
8.5.4	Validierungskenndaten.....	277

<b>8.6</b>	<b>Phenylsulfonamide.....</b>	<b>279</b>
8.6.1	Molekülstrukturen und EI-Massenspektren .....	279
8.6.2	Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen .....	282
8.6.3	Zur Quantifizierung verwendete Fragmentationen.....	283
8.6.4	Validierungskenndaten.....	283
<b>8.7</b>	<b>Substanzen der Gruppe 5 .....</b>	<b>284</b>
8.7.1	Molekülstrukturen.....	284

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Einteilung der untersuchten Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel.....	13
Tabelle 2:	Übersicht über untersuchte Arzneimittelrückstände und Phenylsulfonamide. ....	15
Tabelle 3:	Absorptions- und Meßwellenlängen von Verbindungen der Gruppe 1...	17
Tabelle 4:	Retentionszeiten von Substanzen der Gruppe 1 in Abhängigkeit der verwendeten Trennsäule .....	19
Tabelle 5:	Peakflächen bei Untersuchungen von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME an der HPLC unter Berücksichtigung des verwendeten Fasermaterials. ....	24
Tabelle 6:	Im Rahmen der flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME optimierte Untersuchungsparameter. ....	31
Tabelle 7:	Bestimmungsgrenzen von Substanzen aus Gruppe 1 nach Untersuchung mittels SPME und HPLC.....	33
Tabelle 8:	Relative Standardabweichungen für Verbindungen der Gruppe 1 nach Bestimmung mittels SPME und HPLC. ....	34
Tabelle 9:	Korrelationskoeffizienten nach Bestimmung der Linearität bei der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 mittels SPME und HPLC. ....	35
Tabelle 10:	Anreicherungsraten und $P_{OW}$ -Werte von Verbindungen der Gruppe 1..	38
Tabelle 11:	Peakflächen bei der Untersuchung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels LC/MS in Abhängigkeit von der verwendeten Ionenquelle. ....	47
Tabelle 12:	Absolute Bestimmungsgrenzen von Verbindungen der Gruppe 1 bei Verwendung von UV- und MS-Detektor. ....	48
Tabelle 13:	Bestimmungsgrenzen bei der Untersuchung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME in Abhängigkeit des verwendeten Detektorsystems. ....	49
Tabelle 14:	Untersuchte Phenylharnstoffderivate und deren während der Untersuchungen nachgewiesenen Hauptzersetzungsprodukte. ....	53
Tabelle 15:	Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen der Gruppe 1 oder ihrer Zersetzungsprodukte .....	57
Tabelle 16:	Bestimmungsgrenzen nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 mittels SPME und GC. ....	60
Tabelle 17:	Korrelationskoeffizienten nach Bestimmung der Linearität bei der gaschromatographischen Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 mittels SPME und massenselektiver Detektion.....	61

---

Tabelle 18: Relative Standardabweichungen bei der gaschromatographischen Untersuchung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und massenselektiver Detektion. ....	62
Tabelle 19: Anreicherungsraten von Verbindungen der Gruppe 1 nach Extraktionen mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektivem Detektor. ....	63
Tabelle 20: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen der Gruppe 2. ....	68
Tabelle 21: Bestimmungsgrenzen nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasern; <b>GC/MS-System mit Ion-Trap Detektor</b> . ....	70
Tabelle 22: Bestimmungsgrenzen nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasern; <b>Elektronen-Einfang-Detektor (ECD)</b> . ....	71
Tabelle 23: Bestimmungsgrenzen nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasern; <b>Phosphor-Stickstoff-selektiver Detektor (PND)</b> . ....	72
Tabelle 24: Korrelationskoeffizienten nach Bestimmung der Linearität bei der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion. ....	74
Tabelle 25: Relative Standardabweichungen der Analyse von Verbindungen der Gruppe 2 nach gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion. ....	75
Tabelle 26: Anreicherungsraten von Verbindungen der Gruppe 2 nach Extraktionen mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektivem Detektor. ....	76
Tabelle 27: Absolute Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen der Gruppe 3. ....	80
Tabelle 28: Bestimmungsgrenzen und Korrelationskoeffizienten nach Bestimmung der Linearität bei der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 3 mittels Headspace-SPME. ....	84
Tabelle 29: Relative Standardabweichungen und Anreicherungsraten bei der Untersuchung von Verbindungen der Gruppe 3 mittels Headspace-SPME. ....	84
Tabelle 30: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten von den untersuchten Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon. ....	87
Tabelle 31: Validierungsdaten der Bestimmung von einigen Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon nach Derivatisierung mit Diazomethan im 2 ml Glasvial mit Mikroeinsatz. ....	90

Tabelle 32: Validierungskennndaten der Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon nach Derivatisierung mit TMSH im Injektor des Gaschromatographen. ....	93
Tabelle 33: Validierungskennndaten der Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon durch Derivatisierung mit TMSH nach Aufziehen der TMSH-Lösung in die Faserführung. ....	96
Tabelle 34: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten der untersuchten Halogenalkancarbonsäuren. ....	97
Tabelle 35: Validierungskennndaten der Bestimmung von einigen Halogenalkancarbonsäuren mittels SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan im 2 ml Glasvial mit Mikroeinsatz.....	98
Tabelle 36: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten der aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten von weiteren Verbindungen der Gruppe 4. ....	101
Tabelle 37: Validierungskennndaten der Bestimmung von Clopyralid, Dicamba und CL 9673 mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan im 10 ml Glasvial.....	104
Tabelle 38: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände. ....	107
Tabelle 39: Validierungskennndaten der Bestimmung von polaren Arzneimittelrückständen mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit <b>Diazomethan</b> im 10 ml Glasvial.....	108
Tabelle 40: Validierungskennndaten der Bestimmung von polaren Arzneimittelrückständen mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit <b>TMSH</b> im Injektor des Gaschromatographen. ....	109
Tabelle 41: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten der untersuchten Phenylsulfonamide.....	111
Tabelle 42: Validierungskennndaten der Bestimmung von Phenylsulfonamiden mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan im 10 ml Glasvial.....	112
Tabelle 43: Validierungskennndaten der Bestimmung von Phenylsulfonamiden mittels Festphasenextraktion nach Derivatisierung mit Diazomethan. ....	113
Tabelle 44: Statistische Parameter für die gaschromatographische Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung aus <b>Oberflächenwasser</b> mittels SPME.....	120
Tabelle 45: Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 2 aus <b>Oberflächenwasser</b> mittels automatisierter SPME. ....	121
Tabelle 46: Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 3 aus <b>Oberflächenwasser</b> mittels automatisierter SPME. ....	122

---

Tabelle 47: Statistische Parameter für die Bestimmung von Phenoxyalkan-carbonsäuren und Bentazon aus <b>Oberflächenwasser</b> mittels automatisierter SPME und Derivatisierung mit Diazomethan. ....	122
Tabelle 48: Statistische Parameter für die Bestimmung von Halogenalkan-carbonsäuren aus <b>Oberflächenwasser</b> mittels manueller SPME. ....	123
Tabelle 49: Statistische Parameter für die Bestimmung von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 aus <b>Oberflächenwasser</b> mittels automatisierter SPME.....	124
Tabelle 50: Eigenschaften und Verwendungsbedingungen der eingesetzten SPME-Fasern.....	166
Tabelle 51: Molekülstrukturen und EI-Massenspektren von Verbindungen aus Gruppe 1.....	178
Tabelle 52: Konzentrationen der Lösungen, die bei flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 1 verwendet wurden.....	189
Tabelle 53: Konzentrationen der Lösungen, die bei gaschromatographischen Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 1 verwendet wurden.....	190
Tabelle 54: Wichtige, für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen der Verbindungen aus Gruppe 1.....	191
Tabelle 55: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion. ....	192
Tabelle 56: Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und HPLC.....	198
Tabelle 57: Statistische Parameter für die gaschromatographische Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung mittels SPME und massenselektiver Detektion.....	199
Tabelle 58: Molekülstrukturen und EI-Massenspektren von Verbindungen aus Gruppe 2.....	200
Tabelle 59: Konzentrationen der Lösungen, die bei den Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 2 verwendet wurden.....	219
Tabelle 60: Wichtige, für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen der Verbindungen aus Gruppe 2.....	220
Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion. ....	221
Tabelle 62: Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 2 mittels automatisierter SPME und massenselektiver Detektion.....	231

---

Tabelle 63: Molekülstrukturen und EI-Massenspektren von Verbindungen aus Gruppe 3.....	232
Tabelle 64: Konzentrationen der Lösungen, die bei den Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 3 verwendet wurden.....	234
Tabelle 65: Wichtige, für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen der Verbindungen aus Gruppe 3.....	234
Tabelle 66: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 3 nach automatisierter Anreicherung mittels Carboxen/PDMS-Faser und massenselektiver Detektion. ....	235
Tabelle 67: Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 3 mittels automatisierter SPME und massenselektiver Detektion. ....	237
Tabelle 68: Molekülstrukturen und EI-Massenspektren von Verbindungen aus Gruppe 4.....	238
Tabelle 69: Molekülstrukturen weiterer Verbindungen aus Gruppe 4.....	253
Tabelle 70: Konzentrationen der Lösungen, die bei den Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 4 verwendet wurden.....	254
Tabelle 71: Für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen von Derivaten der Verbindungen aus Gruppe 4.....	255
Tabelle 72: Adsorptionszeitprofile einiger Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon nach Anreicherung mittels SPME und massenselektiver Detektion. ....	256
Tabelle 73: Adsorptionszeitprofile von Halogenalkancarbonsäuren nach Anreicherung mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit ECD.....	261
Tabelle 74: Adsorptionszeitprofile von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion.....	262
Tabelle 75: Statistische Parameter für die Bestimmung von Phenoxyalkancarbon-säuren und Bentazon mittels SPME und massenselektiver Detektion unter Berücksichtigung unterschiedlicher Derivatisierungsverfahren...	264
Tabelle 76: Statistische Parameter für die Bestimmung von Halogenalkancarbonsäuren mittels manueller SPME.....	266
Tabelle 77: Statistische Parameter für die Bestimmung von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 mittels automatisierter SPME. ....	266
Tabelle 78: Molekülstrukturen und EI-Massenspektren der untersuchten polaren Arzneimittlrückstände.....	267
Tabelle 79: Konzentrationen der Lösungen, die bei den Untersuchungen polarer Arzneimittlrückstände verwendet wurden. ....	275

---

Tabelle 80: Für die Quantifizierung verwendete Fragmentionen von Derivaten der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände.....	276
Tabelle 81: Validierungskennndaten der Bestimmung von polaren Arzneimittelrückständen mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit <b>Diazomethan</b> im 10 ml Glasvial.....	277
Tabelle 82: Validierungskennndaten der Bestimmung von polaren Arzneimittelrückständen mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit <b>TMSH</b> im Injektor des Gaschromatographen. ....	278
Tabelle 83: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten Industriechemikalie HPS und deren Abbauprodukte. ....	279
Tabelle 84: Konzentrationen der Lösungen, die bei den Untersuchungen von Phenylsulfonamiden verwendet wurden. ....	282
Tabelle 85: Targetionen und für die Quantifizierung verwendete Fragmentionen von Derivaten der untersuchten Phenylsulfonamide.....	283
Tabelle 86: Validierungskennndaten der Bestimmung von Phenylsulfonamiden mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan.	283
Tabelle 87: Molekülstrukturen von Verbindungen der Gruppe 5. ....	284



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung einer SPME-Faser und eines Faserhalters.....	7
Abbildung 2:	Schematische Darstellung der Einzelschritte bei der Durchführung von Analysen mittels SPME.....	8
Abbildung 3:	Schematische Darstellung des HPLC-Interfaces für die SPME („Load“-Position). ....	20
Abbildung 4:	Schematische Darstellung des HPLC-Interfaces für die SPME („Inject“-Position). ....	21
Abbildung 5:	Schematische Darstellung der Desorptionskammer des HPLC-SPME-Interfaces einschließlich der Verschlußvorrichtung. ....	22
Abbildung 6:	Darstellung eines der verwendeten massiven Glasvials mit spitz zulaufender Bohrung. ....	23
Abbildung 7:	Abbau eines Phenylharnstoffderivats bei höheren Temperaturen zu Isocyanatderivaten am Beispiel des Monurons.....	51
Abbildung 8:	Hydrolyse des 4-Chlorphenylisocyanats zum 4-Chloranilin. ....	52
Abbildung 9:	Reaktionsschema der Methylierung von Carbonsäuren mit Diazomethan. ....	88
Abbildung 10:	Manuelle On-Fiber-Methylierung im Mikromaßstab mit Diazomethan. ....	89
Abbildung 11:	Reaktionsschema der Methylierung von Carbonsäuren mit TMSH. ..	92
Abbildung 12:	Derivatisierung im Injektor des Gaschromatographen nach dem Aufziehen der TMSH-Lösung mit der SPME-Faser. ....	95
Abbildung 13:	Vorbereitetes Gefäß für die automatisierte On-Fiber-Derivatisierung mit Diazomethan.....	102
Abbildung 14:	Postulierter Abbauweg des HPS über das BPS zum SPS.....	110
Abbildung 15:	Umsetzung von Glyphosat mit 9-Fluorenylmethylchloroformiat zum 9-Fluorenyl-N-methylphosphonsäure-N-ethylsäure-carbamat. ....	115

## Diagrammverzeichnis

Diagramm 1:	Vergleich der Flächenwerte beim Einsatz von Isopropanol und Aceton als Desorptionsmittel nach erfolgter Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME.....	27
Diagramm 2:	Vergleich der Flächeneinheiten beim Einsatz zweier DAD-Meßzellen mit unterschiedlicher Schichtdicke nach Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und flüssigkeitschromatographischer Analyse mit UV-Detektion.....	28
Diagramm 3:	Vergleich der Flächeneinheiten bei unterschiedlichen Anreicherungszeiten nach Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und flüssigkeitschromatographischer Analyse mit UV-Detektion.....	29
Diagramm 4:	Vergleich der Flächeneinheiten beim Einsatz zweier Trennsäulen mit unterschiedlichem Innendurchmesser nach Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und flüssigkeitschromatographischer Analyse mit UV-Detektion. ....	30
Diagramm 5:	Anreicherungsraten nach drei aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten.....	37
Diagramm 6:	Anreicherungsraten von Verbindungen der Gruppe 1 in Abhängigkeit von der Analytkonzentration in der Probelösung und Anzahl der durchgeführten Desorptionsschritte.....	40
Diagramm 7:	Vergleich der Flächeneinheiten nach Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 und anschließender gaschromatographischer Untersuchung unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasertypen. ....	58
Diagramm 8:	Adsorptionszeitprofil vom Bromacil nach Anreicherung mittels SPME und gaschromatographischer Bestimmung mit massenselektiver Detektion.....	66
Diagramm 9:	Anreicherungsraten von Verbindungen der Gruppe 2 in Abhängigkeit von der Konzentration in der Probelösung.....	77
Diagramm 10:	Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 3 unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasertypen.....	81
Diagramm 11:	Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 3 unter Berücksichtigung unterschiedlicher Anreicherungstemperaturen. ....	82
Diagramm 12:	Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasertypen.....	103

## Abkürzungsverzeichnis

APCI	Atmospheric pressure chemical ionization
BG	Bestimmungsgrenze
BGA	Bundesgesundheitsamt
CW	Carbowax
DAD	Diodenarray Detektor
DVB	Divinylbenzol
ECD	Electron-capture-detector Elektronen-Einfang-Detektor
EI	Elektrische Ionisation
EPC	Electronic pressure control
ESI	Electrospray ionization
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FLD	Fluoreszenz-Detektor
GC	Gaschromatographie
HPLC	High performance liquid chromatography Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IR	Infrarot
LLE	Liquid liquid extraction Flüssig-flüssig Extraktion
MS	Massenspektrometrie
ODS	Octadecylsilan
PA	Polyacrylat
PBI	Particle Beam Interface
PBSM	Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel
PDMS	Polydimethylsiloxan
PND	Phosphor-Stickstoff-Detektor
P <sub>O/W</sub>	n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
RP	Reversed-Phase Umkehrphase
RP <sub>18</sub>	Umkehrphase mit C <sub>18</sub> -Seitenketten
RSA	Relative Standardabweichung
RT	Retentionszeit
S/N	Signal to noise Signal-Rausch-Verhältnis

SDB	Styrol-Divinylbenzol
SIM	Selected Ion Monitoring
SPE	Solid phase extraction Festphasenextraktion
SPME	Solid phase micro extraction Festphasenmikroextraktion
TPR	Templated Resin
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
TSI	Thermospray Interface
UV	Ultraviolett
V	Variationskoeffizient

# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

Obwohl die Anzahl der in der Bundesrepublik Deutschland zugelassenen Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) aufgrund schärferer gesetzlicher Regelungen zwischen 1987 und heute von knapp 1700 auf 216 Wirkstoffe zurückgegangen ist [1, 2], werden immer noch mehrere tausend Tonnen pro Jahr eingesetzt.

Werden die PBSM im Boden weder chemisch noch biologisch abgebaut, so können sie durch Versickerung ins Grundwasser gelangen und dort noch viele Jahre nach ihrer Anwendung eine potentielle Gefährdung für die Trinkwasserversorgung darstellen. Im Einzugsbereich von landwirtschaftlich genutzten Flächen kann es darüber hinaus zu einer Kontamination von Oberflächengewässern kommen. Eine weitere Eintragsmöglichkeit verläuft über kommunale und/oder industrielle Kläranlagen, in denen die Wirkstoffe nicht oder nur teilweise abgebaut werden.

Aufgrund ihrer polaren, hydrophilen Eigenschaften besitzen viele Stoffe eine hohe Trinkwassergängigkeit und passieren die Wasseraufbereitungsanlagen relativ ungehindert, da sie auch durch Aktivkohle nur unzureichend zurückgehalten werden können.

Infolge einer zunehmenden Belastung der Oberflächengewässer durch polare anthropogene Stoffe steigt der Handlungsbedarf derjenigen Wasserversorger, die Trinkwasser direkt oder indirekt aus Oberflächenwasser gewinnen (in der Bundesrepublik Deutschland etwa 25 %) [3]. Eine ständige Überwachung der Oberflächengewässer (Fließgewässer und Talsperrenwässer) ist deshalb im Rahmen der Trinkwassergewinnung von besonderer Bedeutung und erfordert schnelle, sichere und empfindliche Analysenmethoden zur Bestimmung dieser Schadstoffe, so daß die Wasserversorger rechtzeitig Maßnahmen zur Sicherung einer ausreichenden Trinkwasserqualität ergreifen können.

Zur Lösung dieser Aufgaben wurden innerhalb der letzten 10 Jahre zunehmend komplexe analytische Systeme eingesetzt. Im Mittelpunkt standen chromatographische Verfahren wie die Gaschromatographie (GC) und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit unterschiedlichen Detektionsarten einschließlich komplexer Kopplungstechniken zu Spektrometern. Für die Probenvorbereitung

wurden und werden leistungsstarke Extraktionsverfahren eingesetzt. Insbesondere haben sich die sogenannte flüssig-flüssig-Extraktion (LLE) und die Festphasenextraktion (SPE) bewährt, die häufig eine mehr oder weniger quantitative Extraktion der Analyten aus der Wassermatrix ermöglichen. Dies kommt der Forderung nach einer Steigerung der Analysenempfindlichkeit entgegen.

Häufig macht die Probenvorbereitung den Hauptaufwand des gesamten Analyseverfahrens aus und ist für die Untersuchungsstelle mit entsprechend hohen Personal- und Sachmittelkosten verbunden.

Sowohl bei der flüssig-flüssig-Extraktion als auch bei der Festphasenextraktion werden teilweise erhebliche Mengen umweltschädigender Lösungsmittel benötigt, deren Erwerb und Entsorgung entsprechend hohe Kosten verursachen. Außerdem werden für beide Extraktionsverfahren viele teure Einwegmaterialien benötigt. Dies ist mit zusätzlichen Kosten verbunden.

Beide Extraktionstechniken erfordern einen hohen personellen Aufwand. Die Durchführung einer Analyse dauert mehrere Stunden.

Aufgrund der vom Gesetzgeber festgelegten niedrigen Grenzwerte benötigt man für die Spurenanalyse im Nanogrammbereich große Volumina an Wasserprobe. Dies bedeutet zusätzlichen Aufwand bei Entnahme, Transport und Lagerung der Proben.

Für ein in der Wasseranalytik tätiges Laboratorium ist es zum Erhalt und zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit folglich wichtig, nach Alternativen zu suchen, mit denen sich die erwähnten Nachteile einschränken oder nach Möglichkeit vollständig beseitigen lassen.

Die erst vor wenigen Jahren entwickelte Festphasenmikroextraktion besitzt die Nachteile der beiden zuvor genannten Techniken nicht. Bei diesem neuen Extraktionsverfahren handelt es sich um eine voll automatisierbare Anreicherungstechnik, die ohne den Einsatz organischer Lösungsmittel auskommt. Ferner werden nur wenige Milliliter an Wasserprobe benötigt und der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt - einschließlich der Chromatographie - gegebenenfalls sogar weniger als eine Stunde. Ein weiterer Vorteil dieser neuen Technik besteht darin, daß sich die zur Extraktion verwendeten Fasern mehrfach verwenden lassen.

Die Festphasenmikroextraktion stellt demzufolge eine Alternative zu bestehenden Extraktionsverfahren dar, wenn es gelingt, leistungsfähige Methoden zur Bestimmung von anthropogenen Wasserinhaltsstoffen zu entwickeln.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollen durch Weiterentwicklung bekannter Verfahren der Probenvorbereitung in Kombination mit neuen Techniken - insbesondere der Festphasenmikroextraktion - schnelle Analysenmethoden zur empfindlichen Bestimmung polarer, für die Wasserwirtschaft relevanter, anthropogener Wasserinhaltsstoffe erarbeitet werden. Dabei sollen sich die Arbeiten an den Anforderungen orientieren, mit denen derzeit ein im Bereich Wasseranalytik tätiges Laboratorium konfrontiert ist und sowohl ökologische als auch ökonomische Aspekte berücksichtigen. Die Untersuchungen sollen dazu beitragen, die bisherigen zeitintensiven und kostspieligen Techniken der Probenvorbereitung **nicht zu ergänzen, sondern** nach Möglichkeit durch wirtschaftlichere und umweltfreundlichere Verfahren **zu ersetzen**.

Durch eine Verwendung der Festphasenmikroextraktion anstelle von herkömmlichen Extraktionstechniken kann der Einsatz von organischen, teilweise toxischen Lösungsmitteln bei der Probenvorbereitung vermieden werden. Dies führt nicht nur zu umweltfreundlicheren Verfahren, sondern senkt zusätzlich die Kosten für die Durchführung der Analytik, da die Aufwendungen für den Erwerb und die anschließende, sachgerechte Entsorgung von Lösungsmitteln deutlich reduziert werden können.

Die Probenvorbereitung umfaßt bei der Festphasenmikroextraktion nur wenige Arbeitsschritte, die zum großen Teil sogar automatisierbar sind. Die eingesparte Arbeitszeit steht somit für andere wichtige Aufgaben zur Verfügung. Da ferner nur wenige Milliliter der zu untersuchenden Wasserprobe benötigt werden, kann der Aufwand bei der Probenahme minimiert werden. Es können so nicht nur die Kosten der Probenahme, sondern auch die für die Lagerung und Kühlung von entnommenen Wasserproben entstehenden Kosten reduziert werden.

Die Wiederverwendbarkeit der Fasern, die bei der Festphasenmikroextraktion zur Extraktion eingesetzt werden, trägt ebenfalls zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bei. Im Gegensatz zu den Einwegkartuschen der Festphasenextraktion lassen sich die Fasern oft bis zu 100 mal einsetzen.

Die Festphasenmikroextraktion erfüllt somit wichtige Voraussetzungen, um herkömmliche Extraktionstechniken bei der Schadstoffanalytik aus Wasserproben ersetzen zu können.

Um die Verbreitung und damit auch die Akzeptanz der Festphasenmikroextraktion zu erhöhen, soll die Entwicklung von Analysenverfahren nicht nur leicht- und mittelpolare Stoffe umfassen, sondern auch auf polare Stoffgruppen ausgeweitet werden, deren Extraktion häufig nicht ohne weiteres gelingt. Durch die Erarbeitung verschiedener Derivatisierungs- und neuer Kopplungstechniken soll darüber hinaus die Festphasenmikroextraktion weiterentwickelt werden, um den in der Wasseranalytik tätigen Laboratorien eine leistungsfähige Analysentechnik anbieten zu können, mit der die Bestimmung zahlreicher Substanzen möglich ist.

Im folgenden Kapitel 1.3 wird eine kurze Übersicht über die gebräuchlichsten, herkömmlichen Extraktionsverfahren sowie deren Vor- und Nachteile gegeben. Im Anschluß daran erfolgt eine Vorstellung der Festphasenmikroextraktion, in der neben dem Prinzip der neuen Extraktionstechnik auch deren Vorteile gegenüber den zuvor genannten Techniken aufgeführt werden.

### 1.3 Stand der Technik

Zur Analytik von Pflanzenschutzmitteln und anderer anthropogener Wasserinhaltsstoffe werden inzwischen chromatographische (GC, HPLC) und spektroskopische Methoden (MS, UV, IR) sowie komplizierte Kopplungstechniken (GC/MS, HPLC/MS) und unterschiedliche Detektionsarten eingesetzt.

Um die niedrigen Grenzwerte der Trinkwasserverordnung [4] überwachen zu können (0,1 µg/l pro Einzelstoff und 0,5 µg/l für die Summe der Stoffe), ist trotz Einsatz empfindlicher Detektionsarten eine starke Aufkonzentrierung der Wasserprobe notwendig, wobei Anreicherungsfaktoren zwischen 1000 und 10000 üblich sind. Dies wird in der Regel durch Extraktion der Wasserprobe mit einem organischen Lösungsmittel (flüssig-flüssig-Extraktion) oder aber mit der Festphasenextraktion (SPE) erreicht. Im folgenden werden beide Verfahren näher beschrieben.



### *1.3.1 Flüssig-flüssig-Extraktion (LLE)*

Die flüssig-flüssig-Extraktion ist die ältere der beiden genannten Methoden [5, 6]. Ihr größter Nachteil ist der Verbrauch großer Volumina hochreiner und teilweise toxischer organischer Lösungsmittel, deren Erwerb und Entsorgung einen hohen finanziellen Aufwand erfordern. Außerdem sind hohe Extraktionsausbeuten von stärker polaren Stoffen oft nur durch eine zeitraubende Mehrfachextraktion zu erreichen, die mit einem noch höheren Lösungsmittelverbrauch verbunden ist. Während des Extraktionsprozesses kommt es oft zur Emulsionsbildung. Aufgrund dieser Nachteile ist die flüssig-flüssig-Extraktion in den meisten typischen Anwendungsbereichen bereits durch die Festphasenextraktion ersetzt worden.

### *1.3.2 Festphasenextraktion (SPE)*

Aufgrund verschiedener Vorteile, die sie im Vergleich zur flüssig-flüssig-Extraktion besitzt, wird die Festphasenextraktion seit langem zur Anreicherung einer Vielzahl unterschiedlicher organischer Wasserinhaltsstoffe eingesetzt [5, 6]. Bei diesem Verfahren werden die zu analysierenden Stoffe zunächst an einem modifizierten Kieselgel adsorbiert und anschließend von diesem mit einem organischen Lösungsmittel eluiert. Dabei sind verschiedene Adsorbentien erhältlich, die sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften und insbesondere in ihrer Polarität unterscheiden. Die unterschiedlichen Phasenmaterialien sind in Polypropylen- oder Glaskartuschen fertig abgefüllt erhältlich. Während der Extraktion wird ein größeres Volumen der Wasserprobe (meist 1-2 Liter) durch die mit Adsorbens gefüllte Kartusche geleitet. Nach einem Trocknungsschritt erfolgt der Elutionsschritt mit einem organischen Lösungsmittel. Anschließend wird das Eluat meist am Rotationsverdampfer oder durch Abblasen des Lösungsmittels mit Stickstoff aufkonzentriert.

Für die Probenaufbereitung mittels Festphasenextraktion wird weniger organisches Lösungsmittel verbraucht als bei der flüssig-flüssig-Extraktion, wobei der Unterschied jedoch gering ist. Für die Elution werden zwar meist nur wenige Milliliter benötigt, das Phasenmaterial muß vor dem Gebrauch jedoch mit einer mindestens ebenso großen Menge des jeweils geeigneten organischen Lösungsmittels konditioniert werden. Da die Adsorbentien in der Regel nach einmaligem Gebrauch nicht wieder verwendet werden können, sind die Analysenkosten bei der Festphasenextraktion recht hoch.

Während die Anreicherung hydrophober organischer Wasserinhaltsstoffe nahezu ohne Probleme möglich ist, besteht mit ansteigender Polarität der zu untersuchenden Inhaltsstoffe die Gefahr eines nur schwer kontrollierbaren vorzeitigen Durchbruchs einzelner Analyten. Zudem kann sich das Adsorptionsbett durch kolloidal gelöste Inhaltsstoffe rasch zusetzen. Beide Umstände können das Gesamtverfahren erheblich stören und zu fehlerbehafteten und stark streuenden Analysenergebnissen führen, was zusätzliche Probenaufbereitungstechniken und Kalibrierverfahren notwendig macht und so zu einem größeren Zeitbedarf führt.

Beide Verfahren, sowohl flüssig-flüssig-Extraktion als auch Festphasenextraktion, erfordern ein großes Probenvolumen von mindestens einem Liter. Sind verschiedene Untersuchungen durchzuführen, erhöht sich der Probenbedarf entsprechend. Diese großen erforderlichen Volumina wirken sich gerade bei einer größeren Probenanzahl nachteilig auf die Probenahme, den Probentransport und die Probenlagerung aus.

### *1.3.3 Festphasenmikroextraktion (SPME)*

Vor etwa zehn Jahren wurde das Verfahren der Festphasenmikroextraktion erstmals von PAWLISZYN und Mitarbeitern beschrieben [7]. Es handelt sich um eine einfach und schnell durchführbare Anreicherungstechnik, die sich gleichermaßen für die Analytik einer Vielzahl leichtflüchtiger wie auch mittel- und schwerflüchtiger Komponenten eignet und ohne die Verwendung eines organischen Lösungsmittels auskommt [8, 9]. Ähnlich wie bei der Festphasenextraktion findet auch hier zunächst eine Adsorption der Analyten an einem Adsorbens geeigneter Polarität statt. Im Vergleich zur Festphasenextraktion werden die Analyten mittels SPME jedoch nicht vollständig aus der Wasserprobe extrahiert. Es stellt sich vielmehr ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den in der wässrigen Probe gelösten und an der stationären Polymerphase adsorbierten Analytmoleküle ein.

Kernstück der Festphasenmikroextraktion bildet eine chemisch modifizierte fused-silica-Faser, die auf ihrer Oberfläche mit einem geeigneten Adsorbens (Polydimethylsiloxan, Polyacrylat u.a.) beschichtet ist. Die Faser ist mit einem Metallstift (Kolben) verbunden und wird von einer Hohlneedle aus Stahl umgeben, aus der sie während der Adsorption und Desorption herausgeschoben werden kann. Um die Handhabung der SPME zu vereinfachen, kann die Faser mit Hilfe eines am Ende

des Kolbens befindlichen Gewindes in einen Faserhalter hineingeschraubt werden. Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Faser und eines Faserhalters:

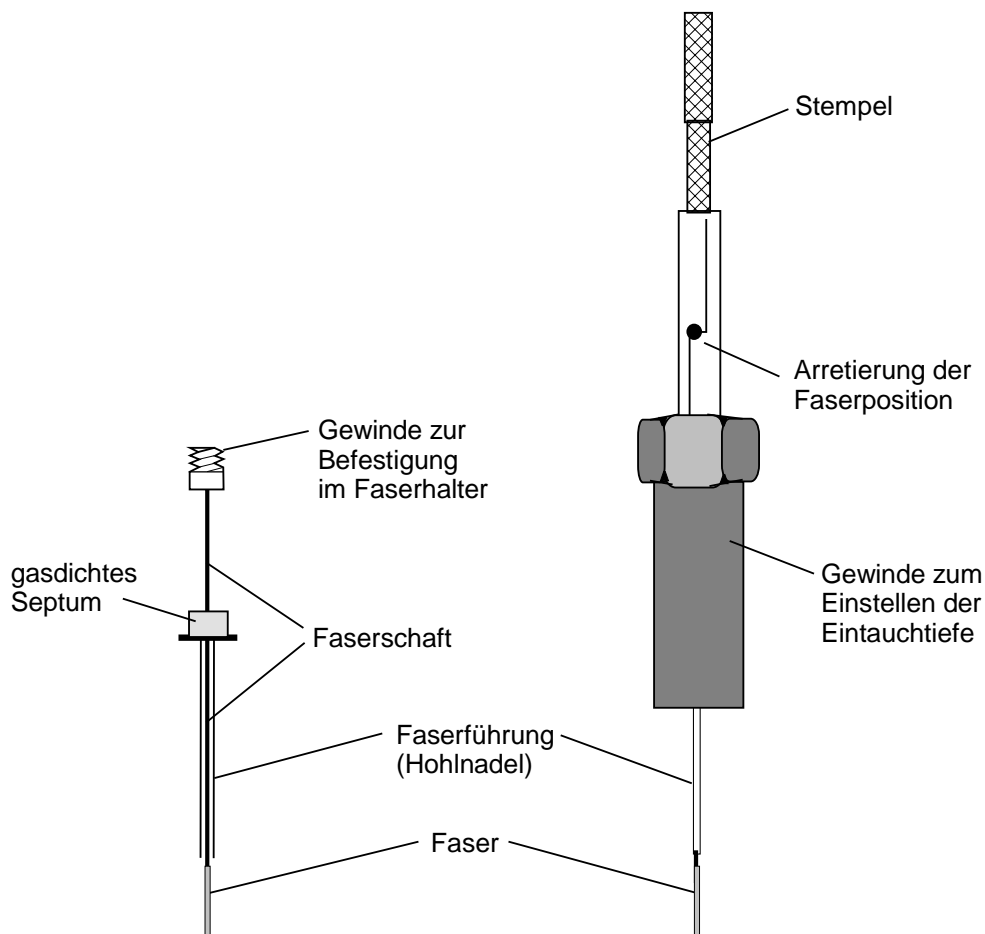


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer SPME-Faser und eines Faserhalters.

Durch Eintauchen der Faser in das kräftig gerührte, etwa 5-10 ml umfassende Probevolumen werden die Analyten aus der Probe extrahiert [10]. Für leicht- und mittelflüchtige Stoffe eignet sich auch die Headspace-SPME [11], bei der die Faser nicht in die Flüssigkeit eintaucht, sondern die Analyten aus der Gasphase oberhalb der Wasserprobe extrahiert werden.

Nach Abschluß des Extraktionsvorgangs wird die Faser wieder in die Nadel eingezogen, aus dem Probengefäß entfernt und direkt in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. Dort werden die Analyten thermisch von der Faser desorbiert und dem chromatographischen Prozeß zugeführt.

Die folgende Abbildung 2 zeigt die einzelnen Schritte bei der Durchführung von Analysen mittels SPME:

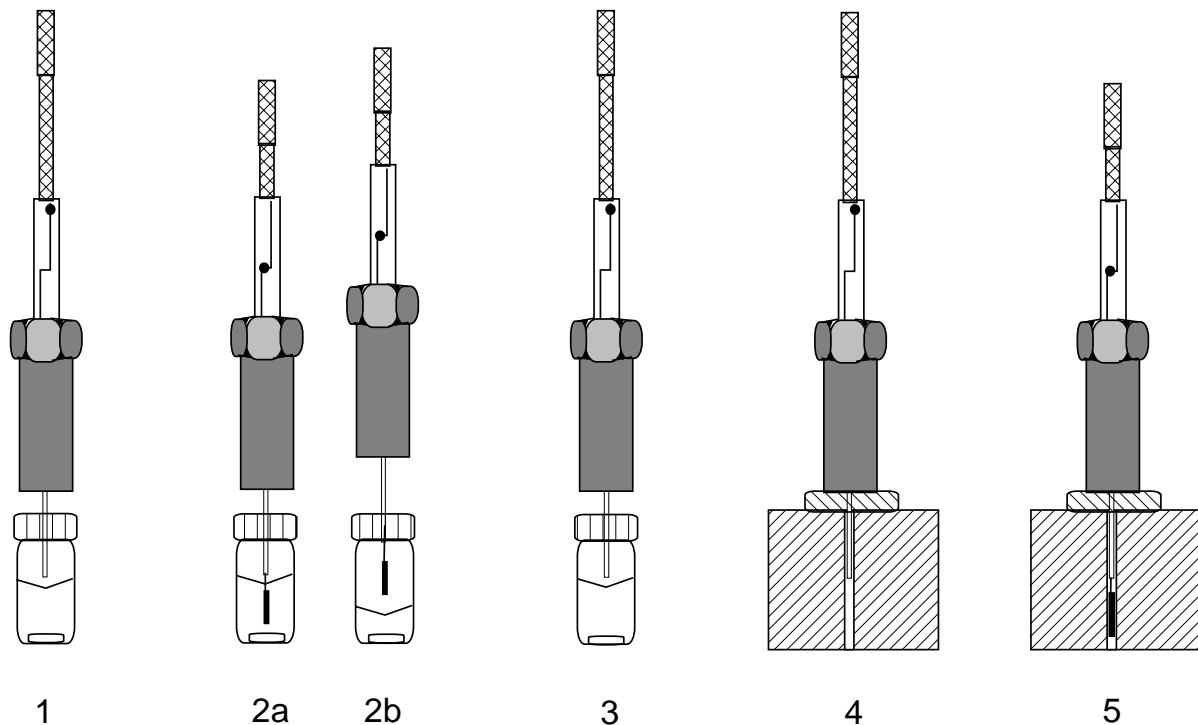


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Einzelschritte bei der Durchführung von Analysen mittels SPME.

1. Das Septum der anzureichernden Probe wird mit der Faserführung durchstoßen.
2. a) Die Faser wird aus der Faserführung herausgefahren und in die Lösung eingetaucht oder  
b) bei der Durchführung der Headspace-SPME dem Gasraum oberhalb der Wasserprobe ausgesetzt.
3. Nach der Anreicherung wird die Faser wieder in die Faserführung eingezogen.
4. Die Faser wird in den Injektor eines Gaschromatographen überführt.
5. Nach dem Ausfahren der Faser im temperaturprogrammierbaren Injektor erfolgt während der Heizphase die Thermodesorption der angereicherten Verbindungen.

Obwohl die Festphasenmikroextraktion meist in Verbindung mit der Gaschromatographie verwendet wird, ist ihr Einsatz in Kombination mit der HPLC ebenso möglich. Im Anschluß an die Extraktionsphase erfolgt jedoch keine Thermodesorption wie bei der Gaschromatographie. Statt dessen wird die Faser in eine wenige Mikroliter große Desorptionskammer eines speziell zu diesem Zweck entwickelten Interfaces eingebracht. Dieses ist über Kapillaren mit dem Fließmittel verbunden, welches die angereicherten Analyten von der Faser desorbiert und zur Trennsäule transportiert.

Die Dynamik des Extraktionsprozesses wurde von LOUCH und Mitarbeitern [12] beschrieben. Nach der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts gilt demnach für die an der Faser adsorbierte Analytmasse  $n_1$ :

$$n_1 = \frac{K \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot C_2^0}{K \cdot V_1 + V_2} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$n_1$  = An der Faser adsorbierte Analytmasse

$K$  = Verteilungskoeffizient des Analyten zwischen  
der stationären und der wäßrigen Phase

$V_1$  = Volumen der stationären Phase (SPME - Faser)

$V_2$  = Volumen der Wasserprobe

$C_2^0$  = Konzentration des Analyten in der Wasserprobe

Da das Volumen einer SPME-Faser von einem Zentimeter Länge und mit einer 85 µm starken Beschichtung nur  $4,94 \cdot 10^{-4}$  ml beträgt ( $V_1$ ), ist der Ausdruck  $K \cdot V_1$  wesentlich kleiner als  $V_2$  und kann daher vernachlässigt werden. Diese Vereinfachung führt dann zu der Beziehung:

$$n_1 = K \cdot V_1 \cdot C_2^0 \quad (2)$$

Die Anzahl der in das Adsorbens übergehenden Analytmoleküle ist somit direkt proportional dem Verteilungskoeffizienten, dem Volumen der stationären Phase sowie der Konzentration des jeweiligen Analyten in der Wasserprobe.

Wird die Löslichkeit eines Analyten in der wäßrigen Probe herabgesetzt, dann vergrößert sich ihr Verteilungskoeffizient, was gemäß Gleichung 2 zu einer Erhöhung der Adsorptionsneigung an einer SPME-Faser führt. Erreicht werden kann dies durch Zugabe von Salzen zur Probe vor dem Extraktionsprozeß. Die stark erhöhte Ionenaktivität in der Probe bewirkt daraufhin die gewünschte Verringerung der Wasserlöslichkeit.

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung des Löslichkeitsverhaltens einer Verbindung stellt die Veränderung des pH-Wertes dar. Sollen beispielsweise Carbonsäuren angereichert werden, so führt eine Absenkung des pH-Wertes und die damit verbundene Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts zugunsten der undissoziierten Säure zu einer Erhöhung des Verteilungskoeffizienten  $K$ .

Entscheidend beim SPME-Verfahren ist, daß die Anreicherung im Gegensatz zur Festphasenextraktion nicht vollständig verläuft, sondern es sich lediglich um einen Gleichgewichtsprozeß handelt, bei dem ein ganz bestimmter Anteil - entsprechend des Verteilungskoeffizienten - der zu untersuchenden Wasserinhaltsstoffe an der Faser adsorbiert wird. Von großer Bedeutung ist weiterhin, daß auch die Gleichgewichtseinstellung, die teilweise mehrere Stunden in Anspruch nehmen kann, nicht abgewartet werden muß, solange die Anreicherungszeit konstant gehalten wird [13].

Nachfolgend werden die Vorteile der Festphasenmikroextraktion gegenüber anderen Extraktionsverfahren noch einmal zusammengefaßt:

- Es werden nur geringe Probenvolumina von 5-10 ml benötigt.
- Für die Extraktion sind keine organischen Lösungsmittel erforderlich.
- Der Zeitbedarf für eine Analyse – einschließlich der gaschromatographischen Messung - ist sehr gering und beträgt unter Umständen weniger als eine Stunde.
- Die Methode erfordert nur wenige Arbeitsschritte und läßt sich automatisieren.
- Die SPME-Fasern lassen sich wiederverwenden.
- Der Matrixeinfluß auf die Probenextraktion ist gering, da die störenden Matrixkomponenten nur bis zu ihrer Gleichgewichtseinstellung auf der Faser angereichert werden können. Selbst hohe Huminstoffkonzentrationen von bis zu 50 mg/l [14] beeinflussen die Linearität des Verfahrens nicht. Hierdurch werden Kalibrierverfahren erleichtert.
- Die Faser kann nicht verstopfen.

## 2 Stoffauswahl

Die Untersuchungen umfaßten hauptsächlich die Stoffe der sogenannten 22er- und 36er-Liste aus einer Empfehlung des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes (BGA, heute: Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin - BgVV) [15]. In diesen Listen werden zahlreiche, in der Landwirtschaft häufig eingesetzte PBSM aus unterschiedlichsten Substanzklassen genannt, mit deren Auftreten in Rohwässern aus Grundwasser, Quellwasser, Uferfiltrat und angereichertem Grundwasser gerechnet werden muß. Daher werden Trinkwasserproben, die aus den genannten Rohwässern stammen, oft auf diese Stoffe untersucht.

Ergänzt wird das Stoffspektrum durch einige Abbauprodukte der genannten Wirkstoffe und weitere, für die Wasserwirtschaft relevante PBSM aus einer Erhebung des Umweltbundesamtes von 1992 [16]. Dazu gehört unter anderem auch das Dikegulac sowie dessen Metabolit Diaceton-L-Sorbose. Dikegulac fällt als Nebenprodukt bei der Synthese von Vitamin C an. Es gelangt über die Kläranlagenabläufe der chemischen Industrie ins Oberflächenwasser und ist bisweilen sogar im Trinkwasser nachweisbar.

Aufgrund des Auftretens von Arzneimittelrückständen in der aquatischen Umwelt hat deren Analytik in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen [17]. Verschiedene dieser Rückstände – zum Teil Abbauprodukte einzelner Wirkstoffe – können als umweltrelevante Stoffe mit einem hohen Verbreitungsgrad angesehen werden. Nach ihrer therapeutischen Anwendung gelangen die Wirkstoffe über die menschlichen Ausscheidungen unzersetzt oder als Metabolite in das häusliche Abwasser. Einen weiteren, schwer kontrollierbaren Eintragsweg stellt die unsachgemäße Entsorgung überschüssiger Arzneimittel über die Toilette dar. Da die Wirkstoffe bzw. deren Metabolite in den kommunalen Kläranlagen nicht oder nur unvollständig abgebaut werden, können sie sowohl in Kläranlagenabläufen, aber auch in Fließgewässern in erhöhten Konzentrationen nachgewiesen werden [18-22]. Als besonders hoch wird die Trinkwassergängigkeit der polaren Abbauprodukte eingeschätzt, was insbesondere denjenigen Wasserversorgern Probleme bereiten kann, die ihr Trinkwasser direkt oder indirekt aus Oberflächenwasser gewinnen [21]. Aus diesem Grund wurden zusätzlich auch für einige ausgewählte Arzneimittelrückstände SPME-Verfahren erarbeitet.

Mitte der 90er Jahre wurde von HABERER und Mitarbeitern im Oberflächenwasser des Rheins und des Mains ein Phenylsulfonamid in hohen Konzentrationen von bis zu 14 µg/l nachgewiesen [23, 24]. Diese als Sarkosin-N-(phenylsulfonyl) (SPS) bezeichnete Verbindung kann aufgrund der hohen Polarität und damit verbundenen sehr guten Wasserlöslichkeit Trinkwasseraufbereitungsanlagen passieren und daher auch in Trinkwässern nachgewiesen werden [25, 26].

Obwohl das SPS bereits seit vielen Jahren als Wachstumshemmstoff bekannt ist, konnte sein Auftreten hier nicht die Folge einer Pflanzenbehandlung sein, da es in Deutschland nicht zugelassen ist und die gefundenen Konzentrationen für eine Anwendung in der Landwirtschaft zu hoch sind. Untersuchungen haben ergeben, daß es sich beim SPS sehr wahrscheinlich um ein Abbauprodukt der in der metallverarbeitenden Industrie als Korrosionsschutzmittel eingesetzten 6-[Methyl-(phenylsulfonyl)-amino]-hexansäure (HPS) handelt. Da das HPS trotz Einstellung der Produktion vor einigen Jahren noch verwendet wird, kann es auch jetzt noch in einigen Oberflächenwässern nachgewiesen werden. Es wird vermutet, daß es mikrobiologisch über eine zweistufige  $\beta$ -Oxidation unter Bildung des Zwischenprodukts BPS ( $\gamma$ -Aminobuttersäure-N-methyl-N-phenylsulfonyl) zum SPS abgebaut wird.

Obwohl nur wenig toxikologische Daten zu den genannten Phenylsulfonamiden vorliegen, können HPS, BPS und SPS aufgrund ihres Auftretens in Oberflächen- und Trinkwässern als umweltrelevante Verbindungen angesehen werden. Daher wurden auch für diese drei Verbindungen Analysenverfahren entwickelt.

Alle Versuche zur Methodenerarbeitung wurden mit Modellwässern durchgeführt, die jeweils mit den zu untersuchenden Stoffen aufgestockt wurden. Die Untergrenze der verwendeten Analytkonzentrationen orientierte sich am Grenzwert der gültigen Trinkwasserverordnung. Andererseits sollten die eingesetzten Konzentrationen aber auch hoch genug sein, um eine ausreichende Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu gewährleisten. Als Grundlage für alle Modellwässer diente aktivkohlegefiltertes Trinkwasser. Später wurden die erarbeiteten Verfahren auf Wässer mit stärkerer Matrixbelastung (Oberflächenwässer) ausgedehnt.



Die untersuchten Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel wurden aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in mehrere Gruppen eingeteilt. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die vorgenommene Einteilung in 5 Gruppen. Diese Einteilung wurde im Text häufiger verwendet, da die zu einer Gruppe zusammengefaßten Substanzen meist mittels eines gemeinsamen Bestimmungsverfahrens bearbeitet werden konnten.

Tabelle 1: Einteilung der untersuchten Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel.

Lfd. Nr.	Verbindungen	Klassisches Analysenverfahren	Gruppe
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11	Bromacil Carbofuran Chloridazon Chlortoluron Diuron Hexazinon Isoproturon Methabenzthiazuron Metobromuron Metoxuron Monuron	HPLC-Analyse ohne vorherige Derivatisierung	1
12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30	Alachlor Ametryn Atrazin Azinphos-ethyl Chlorfenvinphos Desethylatrazin Desethylterbutylazin Desisopropylatrazin Dichlobenil $\alpha$ -Endosulfan $\beta$ -Endosulfan Lindan ( $\gamma$ -HCH) Metazachlor Metolachlor Parathion-ethyl Parathion-methyl Propazin Simazin Terbutylazin	Gaschromatographische Analyse ohne vorherige Derivatisierung	2
31 32 33	1,2-Dichlorpropan E-1,3-Dichlorpropen Z-1,3-Dichlorpropen	Gaschromatographische Headspace-Analyse ohne vorherige Derivatisierung	3

Tabelle 1: Einteilung der untersuchten Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (**Fortsetzung**).

Lfd. Nr.	Verbindungen	Klassisches Analysenverfahren	Gruppe
34	2,4-D	Gaschromatographische Analyse nach Derivatisierung	4
35	2,4-DB		
36	2,4,5-T		
37	Aldicarb		
38	Bentazon		
39	CL 9673		
40	Clopyralid		
41	Dalapon		
42	Dicamba		
43	Dichlorprop		
44	Diaceton-L-Sorbose		
45	Dikegulac		
46	Fenoprop		
47	MCPA		
48	MCPB		
49	Mecoprop (MCP)		
50	Pyridat		
51	Trichloressigsäure (TCA)		
52	Amitrol	Unterschiedliche Probenvorbereitungstechniken	5
53	Dimethoat		
54	Glyphosat		
55	AMPA		

In der Gruppe 5 wurden Verbindungen zusammengefaßt, bei denen im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen unterschiedliche Probenvorbereitungstechniken zum Einsatz kamen.

Tabelle 2 enthält eine Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Arzneimittelrückstände und Phenylsulfonamide. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um stark polare Substanzen, die vor der gaschromatographischen Analyse derivatisiert werden müssen. Die Probenvorbereitung ähnelt somit sehr stark derjenigen, die zur Untersuchung der PBSM-Wirkstoffe aus Gruppe 4 erforderlich ist. Daher wurden die Arzneimittelrückstände und Phenylsulfonamide der Gruppe 4 zugeordnet.

Tabelle 2: Übersicht über untersuchte Arzneimittelrückstände und Phenylsulfonamide.

	Lfd. Nr.	Verbindungen	Klassisches Analysenverfahren
Arzneimittelrückstände	1 2 3 4 5 6 7 8	Clofibrinsäure Ibuprofen Gemfibrozil Fenoprofen Ketoprofen Diclofenac Bezafibrat Indometacin	Gaschromatographische Analyse nach Derivatisierung (analog zu PBSM- Gruppe 4)
Phenylsulfonamide	9 10 11	HPS BPS SPS	

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 1 mittels SPME

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Untersuchungen von Verbindungen diskutiert, deren klassische Bestimmungsverfahren die HPLC einschließen. Einige dieser in Gruppe 1 zusammengefaßten Verbindungen sind thermolabil und zersetzen sich, wenn sie den hohen Temperaturen von gaschromatographischen Anwendungen ausgesetzt werden. Mit Hilfe der HPLC lassen sich diese Verbindungen jedoch im unzersetzten Zustand analysieren.

Die Kopplung von Festphasenmikroextraktion und Gaschromatographie stellt bisher den Hauptanwendungsbereich der SPME dar. Derzeit werden in der Literatur keine Anwendungen für den Einsatz der SPME in Verbindung mit der HPLC beschrieben. Die Entwicklung eines Analysenverfahrens mittels SPME und HPLC ist jedoch von besonderer Bedeutung, denn damit ließe sich die Liste von Stoffen, die mit Hilfe der SPME nachweisbar sind, um zahlreiche Substanzen erweitern. Das für diese Substanzen der Gruppe 1 zu entwickelnde SPME-Verfahren sollte daher im Chromatographieschritt auch die HPLC mit Dioden-Array-Detektor (DAD) berücksichtigen. Eine relativ neue Detektionstechnik in der HPLC stellt die Massenspektrometrie dar. Um einen Vergleich beider Detektionstechniken zu ermöglichen, wurden einige Untersuchungen an einem HPLC-Gerät mit MS-Detektor durchgeführt, welches vorübergehend zur Verfügung stand (siehe Kapitel 3.1.2 auf Seite 42).

Wie später gezeigt wird, gelang die Kopplung der SPME mit der HPLC. Allerdings konnten die geforderten Bestimmungsgrenzen auf diese Weise nicht erreicht werden. Dies gelang erst in weiteren Untersuchungen durch die Übertragung des Verfahrens auf die Gaschromatographie.

Die Ergebnisse der flüssigkeitschromatographischen und gaschromatographischen Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln 3.1.1 - 3.1.3 beschrieben. Die Molekülstrukturen der Verbindungen können Kapitel 8.1.1 (Seite 178ff.) entnommen werden.

### 3.1.1 Flüssigkeitschromatographische Untersuchungen

Für die Experimente mit Verbindungen aus Gruppe 1 wurde eine Stammlösung verwendet, die alle Stoffe in vergleichbarer Konzentration von etwa 670 mg/l enthielt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril in HPLC-Qualität. Aus dieser Lösung wurden daraufhin die jeweilig benötigten Verdünnungen hergestellt.

Für die Flüssiginjektionen zur Optimierung der chromatographischen Bedingungen wurde eine Lösung genutzt, in der alle Verbindungen in einer Konzentration von etwa 4 mg/l vorlagen. Auch hier wurde Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt. Die Untersuchungen mittels SPME erfolgten dagegen mit wässrigen Lösungen, in denen die zu untersuchenden PBSM-Wirkstoffe in Konzentrationen von etwa 400 µg/l enthalten waren. Die genauen Konzentrationen aller verwendeten Lösungen sind in Tabelle 52 (Seite 189) aufgeführt.

#### 3.1.1.1 Optimierung der chromatographischen Bedingungen

Chromatographiert wurden die Stoffe mittels Reversed-Phase-HPLC. Als Trennsäule diente eine Säule mit C<sub>18</sub>-Material (Hypersil ODS, Firma KNAUER). Die Detektion erfolgte mittels UV-Dioden-Array-Detektor (DAD). Tabelle 3 enthält eine Übersicht über die Absorptionsmaxima der untersuchten Verbindungen und die gewählten Meßwellenlängen:

Tabelle 3: Absorptions- und Meßwellenlängen von Verbindungen der Gruppe 1.

Substanz	Absorptionsmaximum [nm]	Meßwellenlänge [nm]
Chloridazon	228	230
Metoxuron	245	245
Hexazinon	247	245
Bromacil	275	275
Monuron	247	245
Carbofuran	230	230
Methabenzthiazuron	228	230
Chlortoluron	245	245
Diuron	250	250
Isoproturon	243	245
Metobromuron	247	245

Durch die Auswahl von insgesamt vier Meßwellenlängen ist die Analyse aller Verbindungen im jeweiligen Absorptionsmaximum möglich.

Versuche mit einer direkt injizierten Standardlösung (Konzentration je Einzelkomponente: 4 mg/l) haben gezeigt, daß es auf der Hypersil ODS Säule zu *einer* Koelution von Bromacil und Hexazinon kommt. Beide Verbindungen absorbieren beim Absorptionsmaximum des Hexazinons (245 nm), so daß Hexazinon in Gegenwart von Bromacil unter den gewählten Bedingungen nicht bestimmt werden kann. Da Bromacil hingegen ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei 275 nm aufweist, läßt sich dieses trotz der unzureichenden chromatographischen Trennung neben Hexazinon analysieren.

Auch die beiden Phenylharnstoffderivate Diuron und Isoproturon werden mit Hilfe der Hypersil ODS Säule nicht vollständig getrennt, und es kommt zur Peaküberlappung.

Zur Beseitigung der geschilderten chromatographischen Probleme mußten die Meßbedingungen optimiert werden.

Dazu wurde die Hypersil ODS Säule durch eine Superspher 60 RP Select B Säule von der Firma MERCK ersetzt. Die Superspher 60 RP Select B Säule besteht aus dem gleichen Grundmaterial (RP<sub>18</sub>-Material auf Kieselgelbasis), welches aber aufgrund einer anderen Oberflächenbehandlung abweichende Trenneigenschaften besitzt. Tabelle 4 enthält eine Übersicht über die Retentionszeiten der Verbindungen aus Gruppe 1 unter Berücksichtigung der verwendeten Trennsäulen:

Tabelle 4: Retentionszeiten von Substanzen der Gruppe 1 in Abhängigkeit der verwendeten Trennsäule (Angaben in Minuten).  
Bei Umkehr der Elutionsabfolge sind die Felder in der rechten Spalte grau unterlegt. Weitere Meßbedingungen siehe 6.3.1.1 (Seite 143).

Verbindung	Retentionszeiten in Abhängigkeit des verwendeten Säulenmaterials [min]	
	Hypersil ODS	Superspher 60 RP Select B
Chloridazon	9,6	11,2
Metoxuron	15,9	19,5
Hexazinon	16,9	18,3
Bromacil	17,0	20,0
Monuron	17,9	22,5
Carbofuran	22,9	26,8
Methabenzthiazuron	23,5	28,4
Chlortoluron	24,5	30,6
Diuron	27,3	35,2
Isoproturon	27,7	34,3
Metobromuron	28,6	36,3

Mit Hilfe der Superspher 60 RP Select B Säule konnte sowohl zwischen Hexazinon und Bromacil als auch zwischen Diuron und Isoproturon eine wesentlich bessere Trennung erzielt werden. Gleichzeitig konnten Retentionszeitverschiebungen sowie Umkehrungen in der Elutionsabfolge beobachtet werden. So eluiert das Isoproturon beim Einsatz der Superspher 60 RP Select B-Säule vor Diuron und das Hexazinon vor Metoxuron.

### 3.1.1.2 Variation der Bedingungen für die SPME

Speziell für die Kopplung der Festphasenmikroextraktion mit der HPLC wurde von SUPELCO ein Interface entwickelt. Dieses besteht im wesentlichen aus einer etwa 60 µl großen Desorptionskammer und einem in der Flüssigkeitschromatographie häufig eingesetzten 6-Wege-Ventil. Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau des Interfaces:

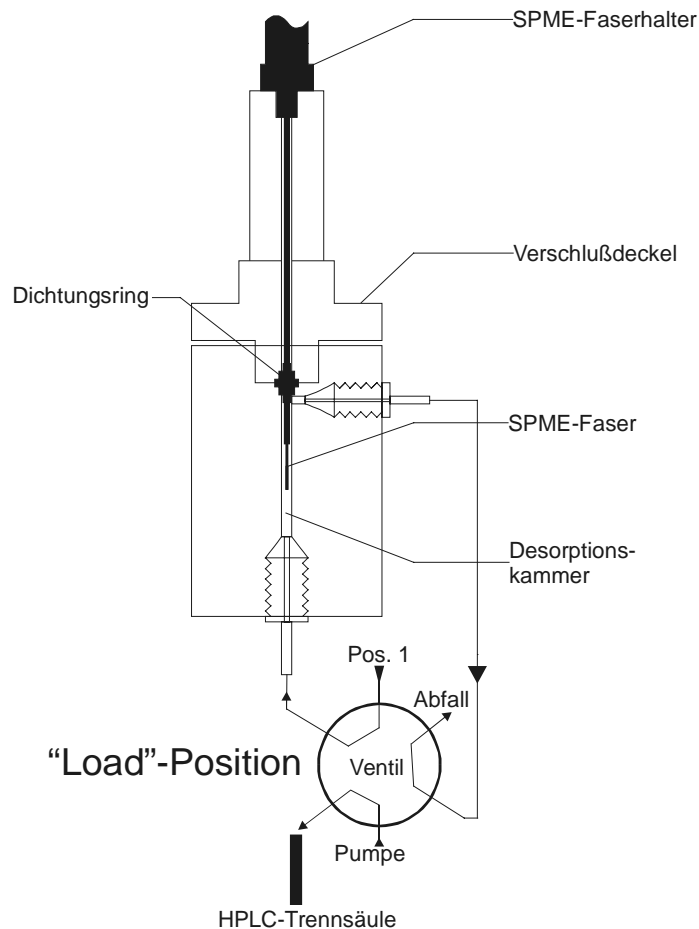


Abbildung 3: Schematische Darstellung des HPLC-Interfaces für die SPME („Load“-Position). Die Strömungsrichtung des Lösungsmittels ist durch Pfeile gekennzeichnet. In dieser Darstellung wird das HPLC-Fließmittel nicht durch die Desorptionskammer, sondern direkt zur Trennsäule geleitet.

Ein 6-Wege-Ventil besitzt neben der Schaltvorrichtung sechs Eingänge, von denen - unabhängig von der Schalterstellung - jeweils zwei miteinander verbunden sind. Es sind zwei Schalterstellungen möglich. In der „Load“-Position (Abbildung 3) ist die Desorptionskammer nicht mit Pumpe und Säule verbunden. In dieser Position steht die Desorptionskammer demzufolge nicht unter Druck und SPME-Fasern können hineingeschoben sowie entnommen werden. Die zweite mögliche Schalterstellung ist die „Inject“-Position (Abbildung 4). In dieser Position wird das Fließmittel durch die Desorptionskammer gepumpt und gelangt von dort zur Trennsäule.



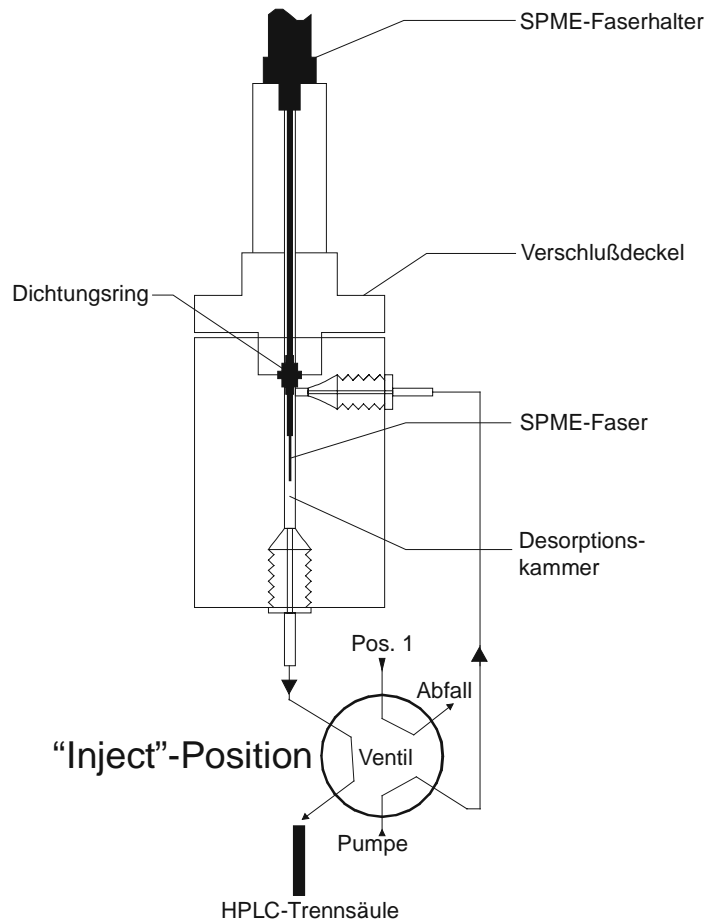


Abbildung 4: Schematische Darstellung des HPLC-Interfaces für die SPME („Inject“-Position). Die Strömungsrichtung des Lösungsmittels ist durch Pfeile gekennzeichnet. In dieser Darstellung durchströmt das HPLC-Fließmittel auch die Desorptionskammer.

Damit das Fließmittel aufgrund des hohen Drucks nicht durch die Öffnung der Desorptionskammer austritt, kann die Kammer verschlossen werden. Die Dichtigkeit des Systems soll durch einen Dichtungsring gewährleistet sein, der sich zwischen der Desorptionskammer und dem Verschlußdeckel befindet. Der Dichtungsring besitzt zusätzlich eine Bohrung, damit die Faser in die Desorptionskammer eingebracht werden kann. Abbildung 5 zeigt eine vergrößerte Darstellung der Desorptionskammer einschließlich der Verschlußvorrichtung:

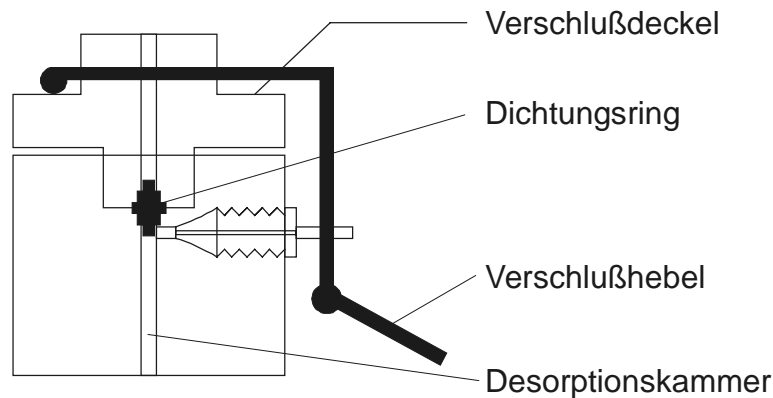


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Desorptionskammer des HPLC-SPME-Interfaces einschließlich der Verschußvorrichtung. Durch Umlegen des Verschußhebels nach oben kann die Kammer geöffnet werden.

Zur Desorption der angereicherten Analyten im „statischen Modus“ wird die Faser in die mit Lösungsmittel gefüllte Desorptionskammer eingeführt. Dabei muß die Schalterstellung des 6-Wege-Ventils der „Load“-Position entsprechen. Im Anschluß an die Desorptionszeit wird die Faser entnommen und die Kammer druckdicht verschlossen. Der Durchfluß der Kammer mit Fließmittel wird daraufhin durch Umschalten des 6-Wege-Ventils in die „Inject“-Position gestartet.

Eine weitere Desorptionsmöglichkeit („dynamischer Modus“) besteht darin, die Kammer direkt nach dem Einführen der Faser zu verschließen und das Ventil in die „Inject“-Position zu schalten. In diesem Fall werden die Analyten vom durchströmenden Fließmittel desorbiert und zur Trennsäule transportiert.

Untersuchungen mit diesem Interface haben ergeben, daß die Dichtung der Desorptionskammer den hohen Drücken des Fließmittels in der jetzigen Konstruktion (siehe Abbildung 5) nicht standhält. Bereits nach nur wenigen Öffnungs- und Schließvorgängen ist die Dichtigkeit des Systems nicht mehr gewährleistet.

Um die Leistungsfähigkeit der Festphasenmikroextraktion in Verbindung mit der HPLC dennoch untersuchen zu können, wurde ein anderes Desorptionsverfahren eingesetzt. Im Anschluß an die Anreicherung wurde die Faser zur Desorption in ein organisches Lösungsmittel eingetaucht und nach einer Desorptionszeit von 15 Minuten wieder entnommen. Um dabei eine vollständige Benetzung der Faser sicherzustellen, war ein Mindestvolumen an Lösungsmittel erforderlich. Das verwendete Lösungsmittelvolumen sollte jedoch nicht zu groß sein, denn dies würde

zu starken Verdünnungseffekten führen, wenn nur ein Teil des Volumens zur anschließenden Injektion in die HPLC-Anlage eingesetzt wird.

Um eine vollständige Benetzung der Faser mit möglichst wenig Lösungsmittel zu erreichen, wurden massive Glasvials als Desorptionsgefäß verwendet, die mit einer schmalen, spitz zulaufenden Bohrung versehen sind und somit einen sehr engen Durchmesser aufweisen. Bei Einsatz dieser Glasvials waren zur vollständigen Benetzung der Faser nur 70 µl Lösungsmittel erforderlich. Eine schematische Darstellung eines der verwendeten Vials zeigt Abbildung 6:

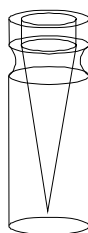


Abbildung 6: Darstellung eines der verwendeten massiven Glasvials mit spitz zulaufender Bohrung.

Im Vergleich zur HPLC-SPME-Kopplung mit Hilfe des Interfaces besitzt dieses Desorptionsverfahren den Vorteil, daß Anreicherung und HPLC-Analytik nicht unmittelbar aufeinander folgen müssen. So lassen sich die Vials nach mehreren Anreicherungen sammeln und mittels Autosampler an der HPLC analysieren.

Für die Anreicherungen mittels SPME mußte zunächst der für die Extraktion geeignete Fasertyp ermittelt werden. Dafür wurden zwei Fasermaterialien verwendet, die vom Hersteller für den Einsatz im Zusammenhang mit der HPLC-Analytik hergestellt wurden. Es handelt sich dabei um die Polydimethylsiloxan/Divinylbenzol-Faser (PDMS/DVB) mit einer Stärke von 60 µm und die Carbowax/Templated Resin-Faser (CW/TPR) mit einer Stärke von 50 µm.

Als Desorptionsmittel diente ein Gemisch aus gleichen Anteilen Acetonitril und Wasser. Das Injektionsvolumen betrug zunächst 20 µl, es wurde jedoch später zur Steigerung der Empfindlichkeit auf 25 µl erhöht. Die weiteren Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.1.2 (Seite 144) zusammengefaßt.

Es zeigte sich, daß die CW/TPR-Faser deutlich besser zur Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 geeignet ist. Lediglich beim Carbofuran waren keine Unterschiede im Anreicherungsverhalten zwischen beiden Fasermaterialien zu beobachten, denn die erhaltenen Signalfächen sind nahezu identisch. Die entsprechenden Meßwerte sind Tabelle 5 zu entnehmen:

Tabelle 5: Peakflächen bei Untersuchungen von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME an der HPLC unter Berücksichtigung des verwendeten Fasermaterials.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.2 auf Seite 144 zu entnehmen.

Verbindung	Flächeneinheiten (FE) in Abhängigkeit von der verwendeten Faser	
	PDMS/DVB [FE]	CW/TPR [FE]
Chloridazon	6,27	54,07
Metoxuron	12,12	92,12
Hexazinon	9,69	17,11
Bromacil	8,40	33,18
Monuron	60,79	168,80
Carbofuran	26,45	26,82
Methabenzthiazuron	370,08	549,35
Chlortoluron	146,12	410,23
Diuron	220,25	769,66
Isoproturon	173,86	325,78
Metobromuron	419,23	515,46

Das beschriebene Verfahren ermöglichte Messungen mit sehr guter Reproduzierbarkeit. Es bestanden jedoch einige Möglichkeiten, mit denen die Leistungsfähigkeit der Methode verbessert werden konnte. Dazu wurden ausgehend von den in Kapitel 6.3.1.2 (Seite 144) aufgeführten Untersuchungsbedingungen verschiedene Parameter wie folgt geändert:

1. Nach erfolgter Desorption wurde das Desorptionsmittel auf ein möglichst kleines Volumen reduziert. Die daraus resultierende Erhöhung der Analytkonzentration führte während der Chromatographie entsprechend zu größeren Signalen.
2. Die Verwendung einer anderen Detektor-Meßzelle mit größerer Schichtdicke führte zu einer Erhöhung der Extinktion. Durch die entsprechende Erhöhung des Ausgangssignals am Detektor wurden im Chromatogramm Signale erhalten, die das Signal/Rausch-Verhältnis erhöhten.
3. Zur Verbesserung der Extraktionsausbeute wurde die Anreicherungszeit verlängert. Es wurden größere Analytmengen an der Faser angereichert, was im Anschluß an die Desorption zu höheren Konzentrationen in der zur Injektion vorgesehenen Lösung führte. Analog zu 1.) waren größere Peaks in den Chromatogrammen die Folge.
4. Der Einsatz einer Trennsäule mit geringerem Innendurchmesser führte zu schmaleren, jedoch höheren Peaks mit besserem Signal/Rausch-Verhältnis.

**zu 1.)** Verkleinerung des zur Desorption verwendeten Lösungsmittelvolumens.

Durch eine Verkleinerung des zur Desorption verwendeten Lösungsmittelvolumens von 70 auf 30 µl, was nach der Desorption durch Einengen im Stickstoffstrom stattfinden kann, ist es theoretisch möglich, die Empfindlichkeit des Verfahrens etwa um den Faktor 2,3 zu steigern ( $70 : 30 \approx 2,3$ ). Das Volumen von 30 µl wurde gewählt, um die Möglichkeit zu erhalten, 25 µl in die HPLC-Anlage injizieren zu können. Da es jedoch nicht möglich ist, das Volumen reproduzierbar auf exakt 30 µl zu reduzieren, wurde das Verfahren leicht modifiziert. Statt des Acetonitril/Wasser-Gemisches wurde als Desorptionsmittel ein organisches Lösungsmittel verwendet, welches nach der Desorption wieder vollständig entfernt werden kann. Erst dann werden die Rückstände wieder in genau 30 µl des Acetonitril/Wasser-Gemisches gelöst.

Untersucht wurde dieses modifizierte Desorptionsverfahren mit zwei Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, Aceton und Isopropanol.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse ist erkennbar, daß die Empfindlichkeitssteigerung nicht bei jedem Analyten gleich ist. Der Faktor der Empfindlichkeitssteigerung (wie oben beschrieben theoretisch 2,3) weist bei der Verwendung von Isopropanol als Desorptionsmittel Werte zwischen 3,5 bei dem zu Beginn eluierenden Chloridazon und 1,8 bei dem zuletzt eluierenden Metobromuron auf. Bei Einsatz von Aceton erhält man mit zunehmender Elutionszeit Faktoren von 2,1 bis 1,8. Durch die Verwendung von Isopropanol lassen sich besonders für die früher eluierenden, polarerer Verbindungen deutliche Empfindlichkeitssteigerungen erreichen.

Werden die Ergebnisse, die mit Isopropanol und Aceton erzielt wurden, untereinander verglichen, wird der Einfluß der Lösungsmittelpolarität deutlich. Vorausgesetzt, beide Lösungsmittel besitzen eine vergleichbare Desorptionskraft, sollten sich die resultierenden Flächenwerte gar nicht - bzw. nur unwesentlich - unterscheiden. Folglich müßte ein Quotient, der aus den Flächenwerten einer Untersuchung mit Isopropanol und einer Untersuchung mit Aceton gebildet wird, bei jeder untersuchten Verbindung in etwa den Wert 1 aufweisen.

Mit zunehmender Retentionszeit sinkt dieser Quotient jedoch von 1,7 auf 0,9 ab. Bei Werten  $> 1,0$  ist das Isopropanol gegenüber dem Aceton demzufolge das stärkere Desorptionsmittel. Dieser Trend zu abnehmenden Werten des Quotienten mit zunehmender Retentionszeit geht mit einer abnehmenden Polarität der untersuchten Verbindungen einher. Die zu Beginn eluierenden Verbindungen sind etwas polarer und lassen sich daher auch besser mit Isopropanol von der Faser desorbieren. Diagramm 1 verdeutlicht den Sachverhalt. Es zeigt die einzelnen Quotienten der elf Verbindungen, wobei der Wert des Hexazinons deutlich von dem absteigenden Trend abweicht und daher bei der Berechnung der eingezeichneten Trendlinie nicht berücksichtigt wurde. Da diese Untersuchungen noch mit der Hypersil ODS Säule durchgeführt wurden, kam es zur oben beschriebenen Koelution zwischen Hexazinon und Bromacil, was folglich auch den hier errechneten Quotienten beeinflußt hat. Außerdem weist Hexazinon im Vergleich zu den anderen Verbindungen der Gruppe 1 eine wesentlich geringere Adsorptionsneigung auf. Somit wirken sich geringere Meßungenauigkeiten wesentlich stärker auf das Ergebnis aus. Eine Wiederholung der Versuche mit der Superspher 60 RP Select B-Trennsäule ist jedoch nicht erforderlich, da das Ergebnis auch mit den verbleibenden zehn Verbindungen aussagekräftig ist.

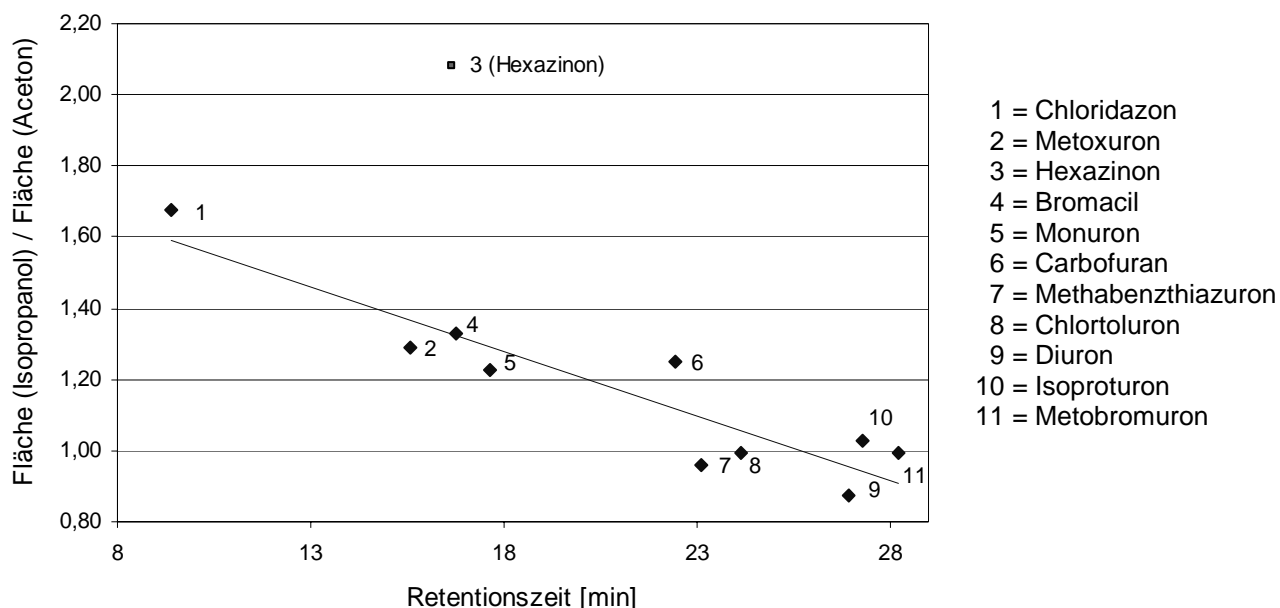


Diagramm 1: Vergleich der Flächenwerte beim Einsatz von Isopropanol und Aceton als Desorptionsmittel nach erfolgter Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME. Dargestellt ist der Quotient aus den Flächeneinheiten der Versuche mit Isopropanol und mit Aceton.

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß Aceton und Isopropanol für die später eluierenden Verbindungen (Methabenzthiazuron bis Metobromuron) eine vergleichbare Elutionskraft besitzen, da der Quotient bei diesen Stoffen in etwa den Wert 1 besitzt. Bei den etwas polareren Verbindungen, die vorher eluieren, weist der Quotient Werte zwischen 1,2 und 1,7 auf, was darauf hindeutet, daß die Desorptionskraft des Isopropanols gegenüber der des Acetons überwiegt.

Je größer die Polarität eines Analyten ist, desto geringer ist seine Tendenz, während der Desorptionsphase in Lösung zu gehen. Da gerade diese Stoffe ohnehin schlechter angereichert werden können (siehe Kapitel 3.1.1.5 auf Seite 36), sollte das Desorptionsmittel möglichst polar sein, um die Analyten nahezu vollständig von der Faser desorbieren zu können.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden die weiteren Untersuchungen mit Isopropanol als Desorptionsmittel durchgeführt.

**zu 2.)** Einsatz einer anderen Detektor-Meßzelle mit größerer Schichtdicke.

Durch die Verwendung einer Detektorzelle mit größerer Schichtdicke (10 statt 6 mm) wird zu jedem Zeitpunkt des chromatographischen Laufs eine dickere Schicht durchstrahlt, was zu einer stärkeren Absorption und damit zu einer Erhöhung der Peakfläche führt, wenn die Substanzfraktionen die Meßzelle durchfließen.

Wie auch bereits bei 1.) beobachtet, fand bei den entsprechenden Untersuchungen keine einheitliche Empfindlichkeitssteigerung um den theoretischen Faktor 1,7 (10 mm : 6 mm  $\approx$  1,7) statt. Dagegen wurden hier Steigerungen um Faktoren zwischen 1,2 und 2,2 beobachtet, wobei jedoch kein eindeutiger Trend zu beobachten ist. Diagramm 2 zeigt die entsprechenden Quotienten. Bei der Mehrzahl der Stoffe beträgt die Empfindlichkeitssteigerung jedoch zwischen 1,5 und 1,8, was den theoretischen Faktor von 1,7 bestätigt. Die größeren Abweichungen von diesem „Idealwert“ werden vermutlich von der statistischen Streuung verursacht. Außerdem lassen sich auch physikalische Effekte wie Lichtstreuung und Wechselwirkungen nicht ausschließen.

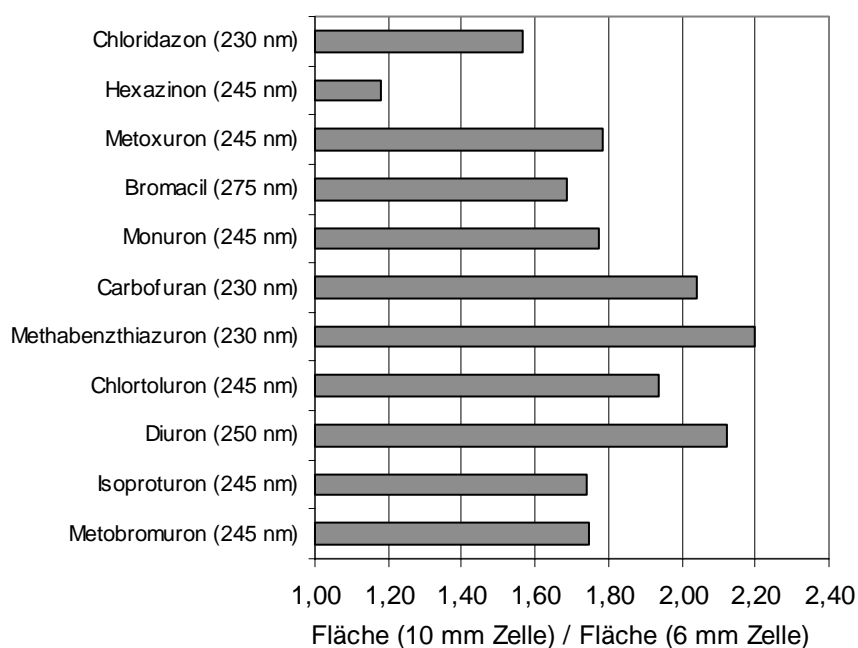


Diagramm 2: Vergleich der Flächeneinheiten beim Einsatz zweier DAD-Meßzellen mit unterschiedlicher Schichtdicke nach Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und flüssigkeitschromatographischer Analyse mit UV-Detektion (10 und 6 mm). Dargestellt ist der Quotient aus den Flächeneinheiten der Versuche mit einer 10 mm Meßzelle und einer 6 mm Meßzelle.



**zu 3.)** Erhöhung der Extraktionsausbeute durch Verlängerung der Anreicherungszeit. Bei der Festphasenmikroextraktion ist das Adsorptionsgleichgewicht nach Beendigung der gewählten Anreicherungszeit in der Regel noch nicht erreicht. Die Extraktionszeit kann daher zur Steigerung der Methodenempfindlichkeit verlängert werden. Hierdurch wird der Anteil von an der Faser adsorbierten Analytmolekülen erhöht. Untersucht wurden drei unterschiedliche Anreicherungszeiten von 60, 120 und 180 Minuten.

Dem folgenden Diagramm 3 ist zu entnehmen, daß der vergleichsweise hohe Zeitaufwand einer längeren Extraktionszeit nur zu einer geringen Steigerung der Empfindlichkeit führt. Eine Ausnahme stellt Diuron dar, bei dem eine Peakflächenerhöhung um etwa 50 Prozent (ca. 400 Flächeneinheiten) zu beobachten war. Da sich Diuron von allen untersuchten Stoffen der Gruppe 1 ohnehin am besten analysieren läßt, ist eine längere Anreicherungszeit hier nicht gerechtfertigt.

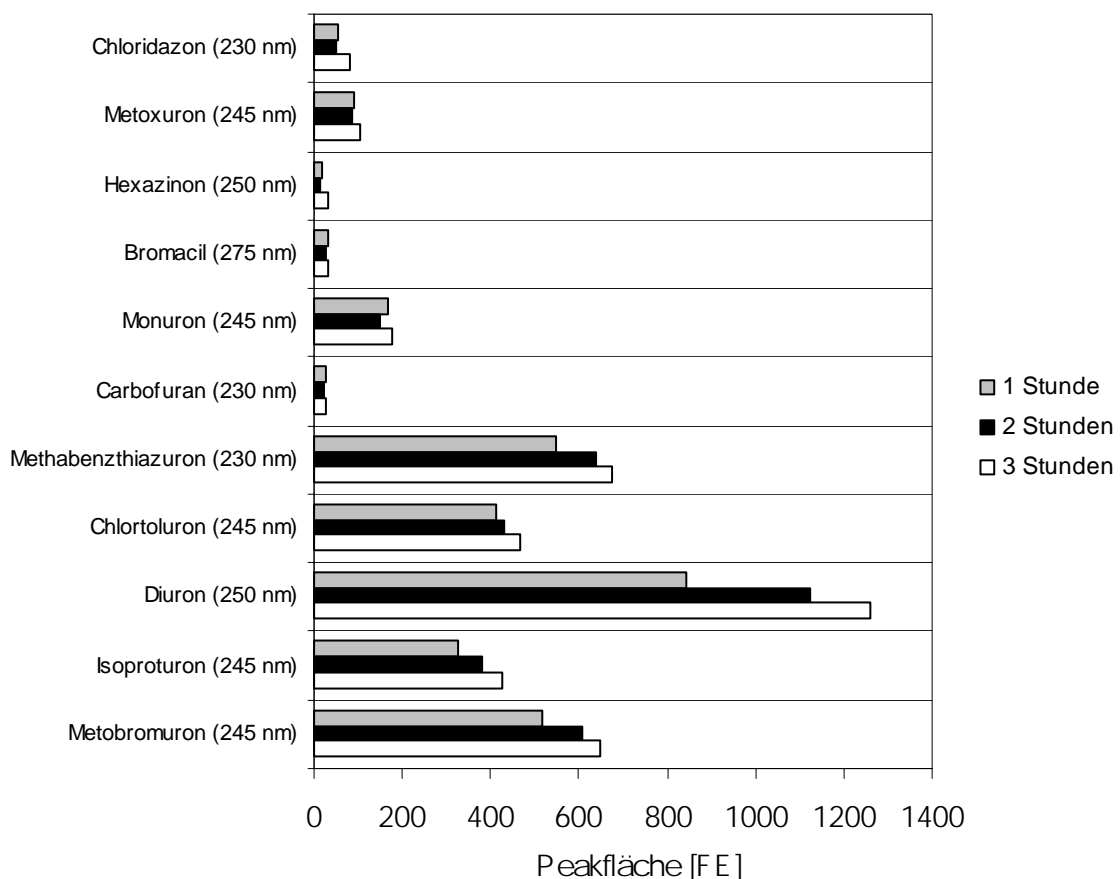


Diagramm 3: Vergleich der Flächeneinheiten bei unterschiedlichen Anreicherungszeiten nach Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und flüssigkeitschromatographischer Analyse mit UV-Detektion (60, 120 und 180 Minuten).

**zu 4.)** Einsatz einer Trennsäule mit geringerem Innendurchmesser.

Der Innendurchmesser einer HPLC-Trennsäule besitzt einen starken Einfluß auf die Peakform im Chromatogramm. So führt der Einsatz von Trennsäulen mit großem Innendurchmesser meist zu breiteren Signalen mit geringer Höhe. Dagegen werden bei Verwendung von Säulen mit geringem Innendurchmesser schmale, hohe Peaks mit größerem Signal/Rausch-Verhältnis erhalten, wodurch meist empfindlichere Messungen ermöglicht werden.

Der Einfluß des Säuleninnendurchmessers wurde mit Hilfe von zwei Trennsäulen aus demselben Basismaterial (Superspher 60 RP Select B) untersucht. Die Innendurchmesser beider Säulen betrugen 3 und 4 mm. Für die Anreicherungen wurde eine Lösung verwendet, in der die Verbindungen der Gruppe 1 in Konzentrationen von jeweils 400 µg/l enthalten waren.

Diagramm 4 zeigt die Quotienten aus den Flächeneinheiten der Versuche mit einer 3 mm Trennsäule und einer 4 mm Trennsäule. Durch den Einsatz einer Trennsäule mit einem Innendurchmesser von 3 mm konnten bis auf eine Ausnahme bei allen Verbindungen Empfindlichkeitssteigerungen um den Faktor 1,05 bis 1,6 beobachtet werden.

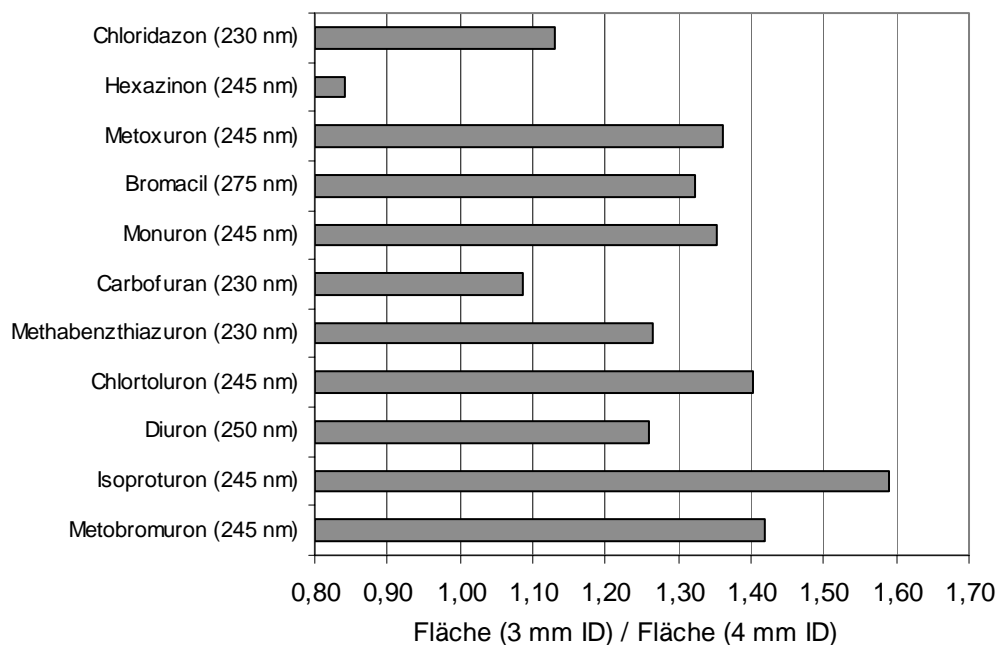


Diagramm 4: Vergleich der Flächeneinheiten beim Einsatz zweier Trennsäulen mit unterschiedlichem Innendurchmesser nach Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und flüssigkeitschromatographischer Analyse mit UV-Detektion (4 und 3 mm). Dargestellt ist der Quotient aus den Flächeneinheiten der Versuche mit einer 3 mm Trennsäule und einer 4 mm Trennsäule.

### 3.1.1.3 Untersuchungsparameter vor und nach der Optimierung

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenfassung über diejenigen Untersuchungsparameter, die während der durchgeführten Untersuchungen optimiert wurden.

Tabelle 6: Im Rahmen der flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME optimierte Untersuchungsparameter.

Untersuchungsparameter	Untersuchte Bedingungen	Optimale Bedingungen
SPME-Fasermaterial	1. PDMS/DVB 2. Carbowax/TPR	Carbowax/TPR
Anreicherungszeit	60, 120 und 180 Minuten	60 Minuten
Desorptionsmittel	1. Acetonitril/Wasser (v/v = 50/50) 2. Isopropanol 3. Aceton	Isopropanol
Desorptionsvolumen	70 µl	70 µl
Lösungsmittelreduzierung	1. keine 2. bis zur Trockne Wiederaufnahme in 30 µl Acetonitril/Wasser (v/v = 50/50)	bis zur Trockne Wiederaufnahme in 30 µl Acetonitril/Wasser (v/v = 50/50)
Injektionsvolumen	1. 20 µl 2. 25 µl	25 µl
Chromatographiesäule	1. Hypersil ODS 2. Superspher 60 RP Select B	Superspher 60 RP Select B
Schichtdicke der Meßzelle	1. 6 mm 2. 10 mm	10 mm

Fließmittelgradient: A = Acetonitril B = Wasser	zunächst verwendet		nach der Optimierung	
	Zeit [min]	Eluent A / B [%]	Zeit [min]	Eluent A / B [%]
	0,0	15 / 85	0,0	20 / 80
	30,0	40 / 60	40,0	40 / 60
	46,0	75 / 25	42,5	95 / 5
	48,0	75 / 25	47,5	95 / 5
	52,5	95 / 5	50,0	20 / 80
	58,0	95 / 5	55,0	20 / 80
	61,0	15 / 85		
	65,0	15 / 85		

#### 3.1.1.4 Statistische Parameter

Das folgende Kapitel gibt eine Übersicht über Bestimmungsgrenzen, Reproduzierbarkeit und Linearität des verwendeten HPLC-Verfahrens. Sämtliche Messungen zur Bestimmung der Verfahrenskenndaten wurden unter den optimierten Bedingungen (siehe Kapitel 3.1.1.3 auf Seite 31) durchgeführt.

##### Bestimmungsgrenzen:

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des entwickelten Analysenverfahrens wurden die Bestimmungsgrenzen ermittelt. Als Bestimmungsgrenze wird die Konzentration bezeichnet, bei der das Verhältnis zwischen Peakhöhe und Untergrundintensität in Peaknähe (Signal/Rausch-Verhältnis) gerade noch 3:1 beträgt. Zur Berechnung der Bestimmungsgrenzen wurden Lösungen eingesetzt, in der die Konzentrationen der Einzelsubstanzen bereits in Nähe der durch Abschätzung ermittelten Bestimmungsgrenzen lagen.

Ein Beispiel soll dies verdeutlichen:

Bei einer Untersuchung einer Lösung mit einer Konzentration von 0,5 µg/l besitzt der entsprechende Substanzpeak die Signalstärke von 3600 Einheiten. Der neben dem Peak befindliche Untergrund besitzt dagegen eine Signalstärke von nur 400 Einheiten. Das Signal/Rausch-Verhältnis beträgt in diesem Fall 9:1. Um ein Verhältnis von lediglich 3:1 zu erhalten, müßte die Konzentration der Ausgangsprobe folglich um den Faktor 3 (9:3) verringert werden. In diesem Fall würde die Bestimmungsgrenze des Verfahrens (0,5:3) 0,17 µg/l betragen.

Die folgende Tabelle 7 enthält die aus den Untersuchungen mittels SPME ermittelten Bestimmungsgrenzen:

Tabelle 7: Bestimmungsgrenzen (BG in  $\mu\text{g/l}$ ,  $S/N = 3$ ) von Substanzen aus Gruppe 1 nach Untersuchung mittels SPME und HPLC.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.3 auf Seite 145 zu entnehmen.

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG), [ $\mu\text{g/l}$ ], $S/N = 3$
Chloridazon	30
Hexazinon	80
Metoxuron	20
Bromacil	50
Monuron	10
Carbofuran	80
Methabenzthiazuron	3
Chlortoluron	4
Isoproturon	7
Diuron	2
Metobromuron	4

Die vier Substanzen Chloridazon, Hexazinon, Bromacil und Carbofuran weisen relativ hohe Bestimmungsgrenzen zwischen 30 und 80  $\mu\text{g/l}$  auf. Bei den verbleibenden Verbindungen der Gruppe 1 aus der Substanzklasse der Harnstoffderivate liegen die Werte meist zwischen 2 und 10  $\mu\text{g/l}$ .

Die deutlich niedrigeren Bestimmungsgrenzen der Harnstoffderivate hängen mit der geringeren Polarität ( $P_{OW}$ -Werte: siehe Tabelle 10 auf Seite 38) dieser Verbindungen zusammen. Im Vergleich zu den vier oben genannten Substanzen besitzen sie eine stärkere Neigung, an eine SPME-Faser zu adsorbieren. Die in den resultierenden Chromatogrammen auftretenden Substanzpeaks besitzen ein größeres Signal/Rausch-Verhältnis, was zu niedrigeren Bestimmungsgrenzen führt.

### Reproduzierbarkeit:

Als Maß für die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wird die relative Standardabweichung (RSA) der einzelnen Meßwerte herangezogen. Diese wird auch als Variationskoeffizient (V) bezeichnet und kann aus der Standardabweichung bestimmt werden (Berechnung siehe Kapitel 6.7.1, Seite 171). Tabelle 8 enthält die errechneten relativen Standardabweichungen und verdeutlicht die hohe Präzision des entwickelten Verfahrens. Bei den meisten der untersuchten Substanzen liegen die entsprechenden Werte unter 4 %. Selbst die größte der ermittelten relativen Standardabweichungen (Carbofuran) beträgt lediglich 7,2 %.

Tabelle 8: Relative Standardabweichungen für Verbindungen der Gruppe 1 nach Bestimmung mittels SPME und HPLC (Angaben in %, n = 4).  
Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.1.3 auf Seite 145 aufgeführt.

Verbindung	RSA n = 4, c = 400 µg/l [%]
Chloridazon	1,5
Hexazinon	1,1
Metoxuron	3,0
Bromacil	3,5
Monuron	4,2
Carbofuran	7,2
Methabenzthiazuron	3,6
Chlortoluron	3,6
Isoproturon	3,7
Diuron	3,1
Metobromuron	4,1

Linearität:

Die Beurteilung der Linearität des Untersuchungsverfahrens erfolgte mit Hilfe des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten ( $r$ , Berechnung siehe Kapitel 6.7.3, Seite 172). Für die dafür notwendigen Untersuchungen wurden wäßrige Lösungen verwendet, in denen die einzelnen Komponenten in Konzentrationen von 100, 200 und 400 µg/l enthalten waren. Es wurden jeweils vier Messungen pro Konzentrationsniveau durchgeführt. Weitere Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.3 (Seite 145) zu entnehmen. Die berechneten Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Korrelationskoeffizienten ( $r$ ) nach Bestimmung der Linearität bei der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 mittels SPME und HPLC. (Konzentrationsbereich 100 - 400 µg/l). Die Meßbedingungen können Kapitel 6.3.1.3 auf Seite 145 entnommen werden.

Verbindung	Korrelationskoeffizient ( $r$ ) (100 – 400 µg/l, 3 Niveaus)
Chloridazon	0,9999
Metoxuron	0,9988
Hexazinon	0,9994
Bromacil	1,0000
Monuron	1,0000
Carbofuran	0,9983
Methabenzthiazuron	0,9998
Chlortoluron	0,9997
Diuron	0,9992
Isoproturon	1,0000
Metobromuron	0,9997

Aus der Tabelle geht hervor, daß alle Verbindungen ein sehr lineares Verhalten zeigen, denn die Korrelationskoeffizienten weisen in allen Fällen Werte von  $r > 0,998$  auf.

### 3.1.1.5 Weitere Untersuchungen

#### Anreicherungsraten und Mehrfachdesorptionen:

Da die vollständige Desorption der adsorbierten Analyte von der Faser eine Grundvoraussetzung für eine hohe Methodenempfindlichkeit ist, sollte in einer weiteren Versuchsreihe geprüft werden, inwieweit sich die zu untersuchenden Verbindungen mittels Lösungsmittel von der Faser desorbieren ließen. Dazu wurde die Faser mehreren, direkt aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten unterzogen. Die Ergebnisse der drei nacheinander durchgeführten Desorptionsschritte wurden getrennt ausgewertet und die Peakflächen miteinander verglichen. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.3 (Seite 145) zu entnehmen.

Die Ergebnisse zeigten, daß nach Abschluß der ersten Desorption zum Teil noch erhebliche Mengen der Pflanzenschutzmittel an der Faser hafteten, was sich negativ auf die Empfindlichkeit des Verfahrens auswirkte. Veranschaulichen läßt sich dieser Sachverhalt mit Hilfe der „Anreicherungsraten“, die bei der SPME analog den Wiederfindungsraten der klassischen SPE als Beurteilungskriterium dienen können. Anhand des folgenden Beispiels soll der Begriff der Anreicherungsraten erläutert werden:

Führt beispielsweise die Injektion von 25 µl einer Lösung, in der Komponente A in einer Konzentration von 4 mg/l enthalten ist, zu einem Peak von 1200 Flächeneinheiten, so entsprechen diesen 1200 Flächeneinheiten genau 100 ng der Verbindung A ( $4 \text{ mg/l} = 4 \text{ ng/}\mu\text{l}$ ;  $4 \text{ ng/}\mu\text{l} \cdot 25 \mu\text{l} = 100 \text{ ng}$ ). Wenn nun bei Anwendung des SPME-Verfahrens das Signal von Komponente A im Chromatogramm 600 Flächeneinheiten aufweist, wurden in diesem Fall 50 ng der Verbindung A von der Faser desorbiert.

Ebenfalls bekannt ist die Menge von Verbindung A in dem Probengefäß, in dem die Anreicherung durchgeführt wurde. Enthält die wäßrige Lösung eine Konzentration von 400 µg/l, so sind folglich 4 µg dieses Stoffes in 10 ml der Lösung enthalten.

Werden nun die oben erhaltenen 50 ng zu den 4 µg ins Verhältnis gesetzt, so erhält man einen Quotienten von 0,0125 bzw. 1,25 %, der als Anreicherungsrate bezeichnet wird.

Es ist zu beachten, daß die Ermittlung der Anreicherungsraten nach diesem Verfahren voraussetzt, daß die Desorption von der Faser vollständig erfolgt. Eine genaue Kenntnis hierüber ist demnach erforderlich.



Mit sämtlichen Ergebnissen der drei durchgeführten Desorptionen wurden die oben beschriebenen Berechnungen zur Bestimmung der Anreicherungsrate durchgeführt, um sie miteinander vergleichen zu können. Das folgende Diagramm 5 zeigt die entsprechenden Ergebnisse:

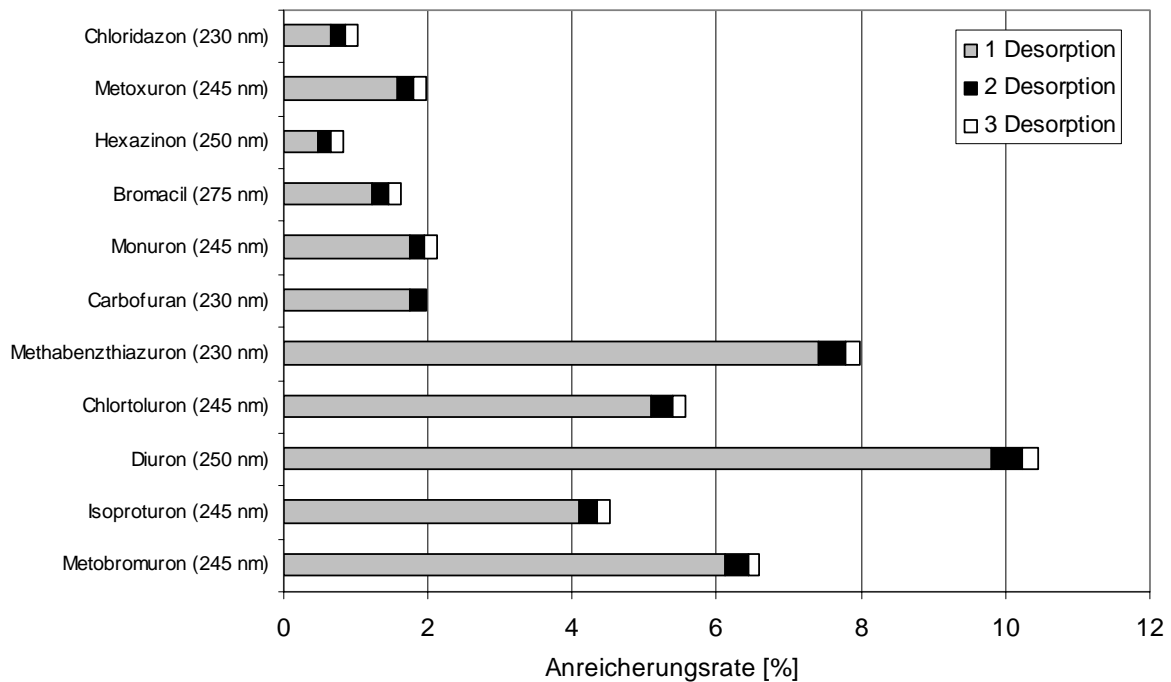


Diagramm 5: Anreicherungsrate nach drei aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten. Dargestellt ist die Summe der einzelnen Meßergebnisse. Die Untersuchungsbedingungen sind Kapitel 6.3.1.3 auf Seite 145 zu entnehmen.

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die Desorption von der SPME-Faser nicht vollständig erfolgte und sich die untersuchten Verbindungen auch nach einem zweiten und dritten Desorptionsschritt noch nachweisen ließen.

Das Diagramm verdeutlicht ferner die geringen Anreicherungsrate der früher eluierenden Verbindungen (Chloridazon bis Carbofuran). Bei diesen Stoffen ist der Anteil der durch nachgeschaltete Desorptionsschritte erhaltenen zusätzlichen Flächeneinheiten relativ größer als bei den später eluierenden Substanzen.

Ursache dafür ist die höhere Polarität dieser Verbindungen und das damit verbundene Löslichkeitsverhalten gegenüber Wasser und organischen Lösungsmitteln. Polarere Stoffe adsorbieren schlechter an der Faser. Darüber hinaus weist der im Verhältnis zu den unpolaren Substanzen ohnehin geringere Anteil der an

der Faser adsorbierten Stoffe eine geringere Desorptionstendenz auf. Beim Hexazinon ist dieser Effekt besonders stark, da es etwa 1000x besser in Wasser löslich ist als Diuron [27].

Ein häufig verwendetes Maß zur Beurteilung des Lösungsverhaltens eines Stoffes ist der n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient  $P_{OW}$  ( $P_{OW} = \lg K_{OW}$ ). Dabei handelt es sich um den dekadischen Logarithmus des Quotienten aus der Konzentration eines Stoffes in der n-Oktanolphase und seiner Konzentration in der Wasserphase nach einem Extraktionsvorgang. Je unpolarer ein Stoff ist, desto besser wird seine Löslichkeit im unpolaren n-Oktanol und entsprechend größer auch sein  $P_{OW}$ -Wert.

Mit Kenntnis des  $P_{OW}$ -Wertes sollten folglich Aussagen über das Anreicherungsverhalten einer Verbindung bei der Festphasenmikroextraktion möglich sein. Ein Stoff mit größerem  $P_{OW}$ -Wert sollte sich aufgrund seiner geringeren Polarität besser an einer SPME-Faser anreichern lassen. Die Anreicherungsrate dieser Verbindungen sollte dann auch entsprechend größer sein als bei einer Verbindung mit kleinerem  $P_{OW}$ -Wert. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs werden in der folgenden Tabelle 10 die zuvor ermittelten Anreicherungsraten der Substanzen aus Gruppe 1 ihren  $P_{OW}$ -Werten gegenübergestellt [27, 28, 29]:

Tabelle 10: Anreicherungsraten (Angaben in %, n = 4) und  $P_{OW}$ -Werte von Verbindungen der Gruppe 1. Alle Angaben erfolgen in aufsteigender Reihenfolge der  $P_{OW}$ -Werte.  
Die Anreicherungsraten wurden nach Anreicherung mittels SPME und flüssigkeitschromatographischer Trennung ermittelt.

Verbindung	$P_{OW}$ -Wert	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 5 \text{ ml}$
Hexazinon	1,05	0,83
Chloridazon	1,18	1,01
Carbofuran	1,42	1,96
Metoxuron	1,60	1,97
Bromacil	1,87	1,61
Monuron	2,13	2,11
Chlortoluron	2,29	5,57
Metobromuron	2,41	6,59
Isoproturon	2,50	4,52
Methabenzthiazuron	2,64	7,99
Diuron	2,82	10,45

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die ermittelten Anreicherungsraten recht gut mit den  $P_{OW}$ -Werten korrelieren. Eine Abschätzung des Anreicherungsverhaltens einer Verbindung ist bei Kenntnis des  $P_{OW}$ -Wertes demzufolge durchaus möglich.

Die Anreicherungsraten ermöglichen nicht nur Aussagen über die Polarität der adsorbierten Verbindungen, sondern geben auch an, wieviel der ursprünglich vorhandenen Stoffmenge einer Substanz in der Wasserprobe tatsächlich angereichert wurde. Das Adsorptionsverhalten der untersuchten Verbindungen läßt sich mit Hilfe der Anreicherungsraten besser als mit  $P_{OW}$ -Werten veranschaulichen. Daher werden bei den weiteren Untersuchungen nur die Anreicherungsraten angegeben.

Im Gegensatz zur absolut angereicherten Substanzmenge sollte es sich bei den Anreicherungsraten um konzentrationsunabhängige Werte handeln. Überprüft wurde dies mit Hilfe von Lösungen, in denen die Verbindungen in drei unterschiedlichen Konzentrationen (100, 200 und 400 µg/l je Einzelkomponente) enthalten waren. Bei allen Experimenten wurde jeweils ein Desorptionsschritt durchgeführt und aus den Ergebnissen die jeweiligen Anreicherungsraten berechnet. Eine Darstellung der Ergebnisse enthält Diagramm 6. Zum Vergleich wurden zusätzlich auch die in Tabelle 10 (Seite 38) aufgeführten Anreicherungsraten, die nach *drei* aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten bestimmt wurden, in das Diagramm mit eingefügt.

Aus dem Diagramm geht hervor, daß die Anreicherungsrate bei allen hier untersuchten Verbindungen mit zunehmender Konzentration abnimmt. Dies widerspricht zunächst jedoch der oben aufgestellten Hypothese, die Anreicherungsraten seien konzentrationsunabhängig. Dem Diagramm ist aber ebenfalls zu entnehmen, daß die Anreicherungsraten bei gleicher Konzentration der Analyten in der Wasserprobe (hier 400 µg/l) nach einem durchgeführten Desorptionsschritt deutlich niedriger sind als nach drei aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten. Dies hängt damit zusammen, daß ein Desorptionsschritt nicht ausreicht, um alle Analytmoleküle zu desorbieren (siehe dazu Diagramm 5 auf Seite 37). Die Anreicherungsraten nach drei Desorptionen bei einer Ausgangskonzentration von 400 µg/l sind aber mit denen vergleichbar, die nach einer Desorption im Anschluß an eine Extraktion aus einer Lösung mit geringerer Ausgangskonzentration (hier 100 µg/l) ermittelt wurden.

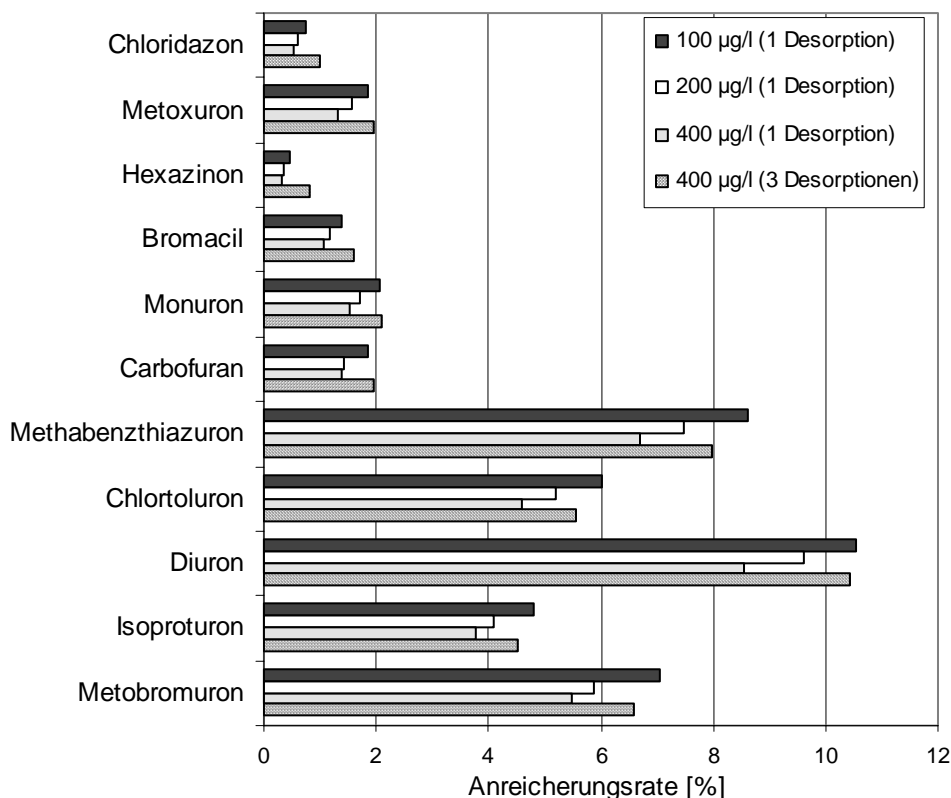


Diagramm 6: Anreicherungsrate von Verbindungen der Gruppe 1 in Abhängigkeit von der Analytkonzentration in der Probelösung und Anzahl der durchgeführten Desorptionsschritte.  
Die Untersuchungsbedingungen sind Kapitel 6.3.1.3 auf Seite 145 zu entnehmen.

Die Beobachtungen lassen sich wie folgt erklären. Ist die Oberfläche einer SPME-Faser während einer Extraktion bereits vollständig mit Analytmolekülen besetzt, dann ist zunächst keine Adsorption weiterer Substanzmoleküle möglich. Da die bereits vorhandenen Moleküle jedoch in das Adsorbensmaterial diffundieren, werden freie Adsorptionsplätze an der Faseroberfläche frei und der Extraktionsprozeß kann fortgesetzt werden. Bei höherer Analytkonzentration in der Probelösung werden insgesamt mehr Analytmoleküle tiefer in das Fasermaterial hineindiffundieren als dies bei geringeren Konzentrationen der Fall ist. Da es sich bei der Diffusion von Analytmolekülen jedoch um einen vergleichsweise langsamen Prozeß handelt, werden während der Desorption nach Anreicherung aus Lösungen mit hohen Ausgangskonzentration bei gleicher Desorptionszeit weniger Moleküle aus der Faser herausdiffundieren, da sie einen weiteren Weg zurücklegen müssen als bei der Desorption nach der Extraktion aus Lösungen mit niedrigen Konzentrationen. Erst beim zweiten und dritten Desorptionsschritt gelangen die zunächst tief ins

Fasermaterial diffundierten Moleküle an die Faseroberfläche und können desorbieren.

Je niedriger die Analytkonzentration in der Probe ist, desto weniger Desorptionsschritte sind erforderlich, um alle Analytmoleküle von der Faser zu desorbieren. Demzufolge weisen die Anreicherungsraten nach ausreichend vielen Desorptionsschritten unabhängig von der zuvor vorhandenen Analytkonzentration in der Probelösung vergleichbare Werte auf.

Es konnte also gezeigt werden, daß es sich bei den Anreicherungsraten trotz der zunächst widersprüchlichen Ergebnisse um konzentrationsunabhängige Werte handelt. Um zu überprüfen, ob dies bei gaschromatographischen Untersuchungen ebenfalls zutrifft, wurden vergleichbare Experimente auch bei den Untersuchungen von Verbindungen der Gruppe 2 durchgeführt (siehe dazu Kapitel 3.2.2 auf Seite 69).

Es konnte gezeigt werden, daß die flüssigkeitschromatographische Bestimmung von Substanzen der Gruppe 1 nach Anreicherung mittels SPME sehr gut reproduzierbare Messungen ermöglicht. Alle nach diesem Verfahren untersuchten Verbindungen zeigen ein lineares Verhalten im gewählten Konzentrationsbereich und für einige der Verbindungen konnten recht niedrige Bestimmungsgrenzen ermittelt werden.

Um auch den hohen Anforderungen der Trinkwasserverordnung zu genügen, waren jedoch weitere Versuche erforderlich, um die Bestimmungsgrenzen deutlich abzusenken. Dazu wurden Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen der Gruppe 1 mit Hilfe der LC/MS und der Gaschromatographie durchgeführt. Eine Beschreibung der Experimente sowie die Diskussion der dabei erhaltenen Ergebnisse erfolgt in den nachfolgenden Kapiteln 3.1.2 und 3.1.3.

### 3.1.2 *Flüssigkeitschromatographische Untersuchungen mit massenspektrometrischer Detektion*

Bei der Durchführung gaschromatographischer Messungen ist die massenspektrometrische Detektion sehr verbreitet. Entscheidender Vorteil gegenüber anderen Detektoren in der Gaschromatographie (u.a. FID, ECD, PND) ist die zusätzliche Möglichkeit zur Absicherung von Analyseergebnissen durch die Aufnahme substanzspezifischer Massenspektren.

Auch bei flüssigkeitschromatographischen Systemen werden zunehmend massenselektive Detektoren eingesetzt. Dies erweitert das mittels HPLC analysierbare Stoffspektrum um zahlreiche Verbindungen, die mit anderen Detektoren (z.B. UV/VIS-Detektor oder FLD) nicht oder nur schwer erfaßt werden können. Sowohl verschiedene Betriebsarten moderner MS-Detektoren wie SIM, MS/MS oder  $MS^n$  als auch die Möglichkeit, positive oder negative Ionen zu detektieren, lassen sich bei LC/MS-Anwendungen einsetzen. Auf diese Weise lassen sich substanzspezifische Informationen erhalten und es können außerdem niedrige Bestimmungsgrenzen erzielt werden. Eine weitere Empfindlichkeitssteigerung bei der LC-Kopplung wurde durch die Entwicklung neuer Ionisierungstechniken wie ESI und APCI möglich. Durch eine Kopplung unterschiedlicher Detektorsysteme (beispielsweise UV- und MS-Detektor) kann der Informationsgehalt von Analysen schließlich noch weiter gesteigert werden.

Da es sich bei der LC/MS um eine vergleichsweise neue Technik handelt, werden im folgenden verschiedene Ionisierungsmethoden und Kopplungstechniken erläutert [30]. Am Ende dieses Kapitels werden dann die Ergebnisse der Messungen mittels LC/MS vorgestellt.

#### Aufbau und Funktionsprinzip von LC/MS-Kopplungstechniken:

Analog zur GC/MS erfolgt auch bei LC/MS-Systemen die Detektion von geladenen Molekülen im Hochvakuum des Detektors. Das Hauptproblem beim Einsatz von MS-Detektoren in der LC besteht dabei jedoch in der Unverträglichkeit einer größeren Lösungsmittelmenge mit dem Hochvakuum des Massenspektrometers. Daher wurden Kopplungssysteme entwickelt, die nicht nur die Ionisierung der Analytmoleküle, sondern auch eine Reduktion der Lösungsmittelmenge ermöglichen.

Eine ältere Kopplungstechnik ist das Particle Beam Interface (PBI). Das Eluat wird hier in eine beheizte Kammer versprüht und dabei verdampft. In der anschließend durchlaufenen Separatorkammer werden die leichteren Lösungsmittelmoleküle aufgrund ihres geringeren Impulses verwirbelt und durch ein Pumpensystem von den Analytmolekülen getrennt. Letztere werden beschleunigt und treffen auf eine EI/CI-Ionenquelle, in der die Ionisierung stattfindet.

Beim Thermospray Interface (TSI) erfolgt zunächst die Verdampfung von Lösungsmittel- und Analytmolekülen in einer elektrisch beheizten Verdampferkapillare. Der entstehende, zum Teil noch kleinere Tröpfchen enthaltende Dampf wird daraufhin in das Vakuum der Ionenquelle zerstäubt. Während der Expansion des Dampfes nehmen die Tröpfchen viel Wärmeenergie aus der Umgebung auf, wodurch die Desolvatation, also die Verdampfung der die Analyten umgebenden Lösungsmittelmoleküle begünstigt wird. Die geladenen Analytmoleküle werden daraufhin in den Hochvakuumbereich beschleunigt, während die unerwünschten Lösungsmittelmoleküle über die Vakuumpumpe aus der Ionenquelle entfernt werden. Die Ionisation der Eluatbestandteile kann sowohl durch flüchtige Pufferzusätze als auch durch elektronen-emitierende Filamente erzielt werden.

Beim Einsatz der genannten Techniken wird das Hochvakuum sehr stark belastet, da jeweils das gesamte Eluat in den Bereich des Detektors gelangt. Neben einer partiellen oder gar vollständigen Zersetzung von thermolabilen Verbindungen kommt es insbesondere beim Einsatz eines Particle Beam Interfaces zur Diskriminierung leichtflüchtiger Komponenten.

Aufgrund der genannten Probleme wurden sowohl das Particle Beam Interface als auch das Thermospray Interface inzwischen von neueren Techniken, der Electrospray Ionisation (ESI) und der Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI) verdrängt, die diese Nachteile nicht aufweisen. Bei beiden Techniken findet die chemische Ionisierung nicht im Vakuum, sondern untern Atmosphärendruck statt.

Bei der Electrospray Ionisation strömt das Eluat aus einer Kapillare in eine Kammer vor dem Detektoreingang. Da an der Kapillarenöffnung ein hohes elektrisches Potential von mehreren kV anliegt, werden an dieser Stelle alle entgegengesetzt geladenen Ionen entladen und es verbleiben viele gleich geladene Ionen im Eluat.

Beim Austritt aus der Kapillare wirken die Abstoßungskräfte gleich geladener Teilchen und es bildet sich ein Tröpfchennebel, das Elektrospray.

Um den Elektrospray-Effekt ausnutzen zu können, müssen die geladenen Teilchen bereits im Eluat vorliegen. Liegen jedoch keine ionischen Analyten vor, so werden dem Fließmittel Elektrolyte (beispielsweise Säuren oder Puffer) zugesetzt, die eine Ionisierung der Verbindungen bewirken.

Nachdem die Ionen die Kapillare verlassen haben, werden sie im elektrischen Feld zwischen Kapillare und Detektoröffnung (end plate) zum Detektor hin beschleunigt. Auf dieser Strecke erfolgt die Desolvatation der Tröpfchen, die von sogenannten Coulombexplosionen begleitet wird. Durch den Verdampfungsprozeß von Lösungsmittelmolekülen verkleinert sich das Tröpfchenvolumen, was zu einer Erhöhung der Abstoßungskräfte zwischen den im Tröpfchen verbleibenden Ionen führt. Bei anhaltender Desolvatation werden die Abstoßungskräfte zu stark und das Tröpfchen „explodiert“ in mehrere kleinere. Daraufhin beginnt der Vorgang aufs neue, bis die Analytmoleküle von keinen Lösungsmittelmolekülen mehr umgeben sind und schließlich in die Gasphase übergehen.

In der beschriebenen Form ist das ESI-Interface nur für Flußraten von wenigen  $\mu\text{l}/\text{min}$  geeignet. Höhere Flußraten von bis zu 1  $\text{ml}/\text{min}$  lassen sich nur bewältigen, wenn die Spraybildung verbessert und der Desolvatationsprozeß beschleunigt wird.

- Zur Verbesserung der Spraybildung ist die Kapillare von einer zweiten Kapillare umgeben, aus der koaxial zum Eluatstrom das sogenannte Nebulizergas ausgestoßen wird. Durch den zusätzlichen Gasstrom entstehen wesentlich kleinere Eluattröpfchen. Als Nebulizergas wird in der Regel Stickstoff verwendet.
- Der Desolvatationsprozeß wird durch ein erhitztes Trocknungsgas unterstützt, welches den von der Kapillare kommenden Ionen entgegenströmt. Sowohl Gasstrom als auch Temperatur fördern die Verdampfung von Lösungsmittelmolekülen.

Bei der Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI) wird das Eluat in ein beheiztes Verdampferrohr zerstäubt, in dem die vollständige Verdampfung stattfindet. Unterstützt wird der Prozeß auch hier durch ein beheiztes Nebulizergas. Ein zusätzliches Makeup-Gas verhindert außerdem den Kontakt der Analytmoleküle mit der heißen Rohrwand.



Im Anschluß an das Verdampferrohr passieren die Ionen eine Koronaentladungsnadel, an der eine positive oder negative Spannung von einigen kV anliegt. An dieser Nadel entstehen aus Lösungsmittelmolekülen Reaktandionen, die mit den in der Gasphase vorliegenden Analytmolekülen reagieren und Cluster bilden. Auf dem Weg zum Detektor strömt den Ionen ein Trocknungsgas entgegen, welches die Desolvatation unterstützen soll. Außerdem soll es verhindern, daß die Öffnung zum Detektor verstopft.

#### Detektion der Ionen:

Nach dem Eintreten in den Hochvakuumbereich des Detektors müssen die Ionen fokussiert und beschleunigt werden. Dies geschieht mit Hilfe von Linsensystemen, den sogenannten Skimmern, an die unterschiedlich starke Spannungen angelegt werden. Dies entspricht im wesentlichen auch dem Funktionsprinzip bei MS-Detektoren für die Gaschromatographie. Die jeweils anzulegenden Spannungen sind substanzabhängig und müssen daher für jeden Analyten gezielt eingestellt werden, um frühzeitige Fragmentierungsreaktionen bzw. Adduktbildungen zu vermeiden.

Nach der Fokussierung erfolgt schließlich die Auftrennung der beschleunigten Ionen nach unterschiedlichen Massen. Aufbau und Funktionsweise der hierzu eingesetzten Quadrupole oder Ionenfallen (Iontraps) entsprechen den Detektoren von GC/MS-Systemen und werden daher an dieser Stelle nicht näher erläutert.

#### Ergebnisse zu den Untersuchungen mittels HPLC/MS:

Mit Hilfe der LC/MS-Messungen wurde das Ziel verfolgt, UV- und MS-Detektion bei den Untersuchungen von Substanzen der Gruppe 1 miteinander vergleichen zu können. Zur Verfügung stand ein LC/MS-System der Firma Bruker Daltonik, Bremen. Bei diesem System handelt es sich um einen MS-Detektor mit Iontrap-Technik.

Zunächst mußten für alle zu untersuchenden Verbindungen geeignete Meßbedingungen ermittelt werden, bei denen sowohl Dimerbildung als auch Fragmentierung der Analytmoleküle vermieden werden können. Erreicht wurde dies durch Variation der Skimmerspannungen und der Spannung der Cap Exit (Eingang zur Iontrap). Die Werte wurden für jede Verbindung getrennt optimiert. Andere Parameter zeigen dagegen nur einen geringen Einfluß auf Fragmentierungsreaktion und wurden für alle Substanz gemeinsam eingestellt. Dazu gehören beispielsweise

Kapillarenspannung, Nebulizergasdruck und Trockengasstrom. Durchgeführt wurden die Messungen im ESI-Modus.

Für diese Untersuchungen wurde eine mit der entsprechenden Probelösung gefüllte Mikroliterspritze in eine Spritzenpumpe eingespannt. Mit einer Flußrate von etwa 4 µl/min wurde daraufhin die Lösung durch die Kapillare in die Ionenquelle injiziert.

Da die Ionisierung der Analyten an die Anwesenheit eines Elektrolyten gebunden ist, wurden sämtliche Probelösungen, zu deren Herstellung Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt wurde, mit Wasser bzw. 1%iger Essigsäure jeweils im Verhältnis 1:1 vermischt. Die resultierenden Lösungen wiesen daraufhin eine Konzentration von 3,75 mg/l je Einzelsubstanz auf.

Aufgrund der dissoziiert vorliegenden Säuremoleküle weist die Essigsäure gegenüber Wasser wesentlich mehr ionische Bestandteile auf und begünstigt daher die Ionisierung der Analytmoleküle. Die Intensität der gemessenen Signale war bei Einsatz der Essigsäure demzufolge erwartungsgemäß wesentlich größer als dies bei den Messungen mit Wasser der Fall war. Eine Zusammenfassung der optimierten Meßbedingungen ist Kapitel 6.3.1.4 (Seite 146) zu entnehmen.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte überprüft werden, welche Ionenquelle besonders zur Untersuchung der Verbindungen aus Gruppe 1 geeignet ist. Dazu wurden Messungen einschließlich der Chromatographie mit ESI- bzw. APCI-Ionenquelle durchgeführt, wobei jeweils eine Lösung verwendet wurde, welche die zu untersuchenden Substanzen in einer Konzentration von 7,5 mg/l enthielt. Das Injektionsvolumen betrug bei diesen Untersuchungen jeweils 20 µl. Die bei diesen Experimenten erhaltenen Signalfächen und der Quotient aus diesen wurden in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Peakflächen sowie deren Quotient bei der Untersuchung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels LC/MS in Abhängigkeit von der verwendeten Ionenquelle. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.4 auf Seite 146 zu entnehmen.

Verbindung	Peakfläche [FE] MS/MS		Faktor APCI / ESI
	ESI	APCI	
Bromacil	6.657.100	5.667.600	0,85
Carbofuran	26.933.000	26.049.000	0,97
Chloridazon*	65.588.000	241.910.000	3,69
Chlortoluron	3.586.000	11.553.000	3,22
Diuron	693.780	5.950.300	8,58
Hexazinon	98.562.000	247.340.000	2,51
Isoproturon	10.657.000	20.991.000	1,97
Methabenzthiazuron	16.627.000	73.559.000	4,42
Metobromuron	5.722.800	22.442.000	3,92
Metoxuron	3.503.800	9.607.000	2,74
Monuron	3.485.000	14.085.000	4,04

\* bei dieser Verbindung wurde das Molekülion mit einer Masse von  $m/z = 221$  für die Auswertung verwendet

Aus der Tabelle geht hervor, daß sich die untersuchten Substanzen wesentlich besser mittels APCI detektieren lassen. Lediglich beim Bromacil ist ein leichter Rückgang der Empfindlichkeit zu verzeichnen und beim Carbofuran konnte kein Unterschied zwischen ESI- und APCI-Messungen beobachtet werden.

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden in drei aufeinanderfolgenden Messungen jeweils 20 µl einer Lösung injiziert, welche die zu untersuchenden Verbindungen in einer Konzentration von 7,5 mg/l enthielt. Aus dieser Lösung wurden daraufhin zwei weitere Verdünnungen im Verhältnis 1:10 (0,75 mg/l) und 1:20 (0,375 mg/l) hergestellt, um zusätzlich die Linearität der Messungen ermitteln zu können.

Es zeigte sich, daß unter den gewählten Bedingungen sehr gut reproduzierbare Messungen möglich sind. Die errechneten relativen Standardabweichungen weisen Werte zwischen 1 und 4,5 % auf und sind mit denen vergleichbar, die bei den Untersuchungen mittels UV-Detektion erhalten wurden. Die ermittelten

Korrelationskoeffizienten liegen bei allen Verbindungen zwischen 0,999 und 1,000 und belegen die gute Linearität im gewählten Konzentrationsbereich.

Um die Geräteempfindlichkeit zu bestimmen und diese mit der Empfindlichkeit des UV-Detektors vergleichen zu können, wurden für beide Detektoren die absoluten Bestimmungsgrenzen ermittelt. Tabelle 12 enthält die berechneten Werte:

Tabelle 12: Absolute Bestimmungsgrenzen (BG, S/N = 3) von Verbindungen der Gruppe 1 bei Verwendung von UV- und MS-Detektor.

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG) UV-Detektor [ng], S/N = 3 Injektionsvolumen 25 µl	Bestimmungsgrenze (BG) MS-Detektor [ng], S/N = 3 Injektionsvolumen 25 µl
Bromacil	3,4	2,5
Carbofuran	9,4	3,6
Chloridazon	1,2	1,8
Chlortoluron	1,5	5,9
Diuron	1,2	1,8
Hexazinon	1,8	0,5
Isoproturon	1,5	2,9
Methabenzthiazuron	1,9	0,9
Metobromuron	1,6	1,3
Metoxuron	1,6	3,1
Monuron	1,1	5,6

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Bestimmungsgrenzen bei UV- bzw. MS-Detektion für die meisten Verbindungen in vergleichbaren Größenordnungen liegen. Lediglich bei einigen Substanzen weichen die Werte etwas stärker voneinander ab.

Unter Berücksichtigung der bei den SPME-Untersuchungen ermittelten Anreicherungsraten lassen sich aus den absoluten Bestimmungsgrenzen auch die Bestimmungsgrenzen für ein SPME-Verfahren mittels LC/MS-Messung abschätzen. Dies wird im folgenden am Beispiel des Bromacils erläutert, für das am MS-Detektor bei einem Injektionsvolumen von 25 µl eine absolute Bestimmungsgrenze von 2,5 ng ermittelt wurde.

Die 2,5 ng stellen somit die Mindestmenge an Substanz dar, die nach der Anreicherung in 25 µl der Desorptionslösung enthalten sein müssen. Das

tatsächliche Volumen der Desorptionslösung nach Lösen des Rückstands in 30 µl Acetonitril/Wasser-Gemisch beträgt aber 30 µl und der Wert muß entsprechend um den Faktor 1,2 ( $30:25 = 1,2$ ) korrigiert werden. Der absolute Gehalt an Bromacil in diesen 30 µl ( $2,5 \cdot 1,2 = 3$  ng) stellt auch die Substanzmenge dar, die während der Anreicherung an der Faser adsorbiert wurde. Mit Hilfe der Anreicherungsrate des Bromacils (1,61 %) läßt sich die Substanzmenge bestimmen, die im Probevolumen von 10 ml enthalten sein muß, um die errechnete Menge von 3 ng an der Faser anzureichern. Dazu werden die 3 ng mit dem Quotienten aus 100 und der Anreicherungsrate multipliziert. Es ergibt sich ein Wert von 186,3 ng/10 ml. Aus diesem Wert läßt sich durch Multiplikation mit 100 die Bestimmungsgrenze in ng/l ermitteln. Für das Bromacil beträgt dieser Wert dann 18634 ng/l oder 19 µg/l.

Die folgende Tabelle 13 enthält sowohl die ermittelten Bestimmungsgrenzen für die SPME-Untersuchungen einschließlich UV-Detektion (siehe Tabelle 7 auf Seite 33) als auch die aus den absoluten Bestimmungsgrenzen der LC/MS-Messungen errechneten Bestimmungsgrenzen für SPME-Untersuchungen einschließlich massenselektiver Detektion:

Tabelle 13: Bestimmungsgrenzen (BG, S/N = 3) bei der Untersuchung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME in Abhängigkeit des verwendeten Detektorsystems.

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG) UV-Detektor [µg/l], S/N = 3	Bestimmungsgrenze (BG) MS-Detektor (berechnet) [µg/l], S/N = 3
Bromacil	50	19
Carbofuran	80	23
Chloridazon	30	21
Chlortoluron	4	13
Diuron	2	5
Hexazinon	80	3
Isoproturon	7	3
Methabenzthiazuron	3	1
Metobromuron	4	2
Metoxuron	20	45
Monuron	10	32

Aus der Tabelle geht hervor, daß der MS-Detektor für die meisten der hier aufgeführten Verbindungen etwas besser geeignet ist als ein UV-Detektor.

Da auch mittels LC/MS keine ausreichend niedrigen Bestimmungsgrenzen erzielt werden konnten, wurden Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen der Gruppe 1 mit Hilfe der Gaschromatographie durchgeführt. Das nachfolgende Kapitel 3.1.3 enthält neben einer Beschreibung der Experimente auch die Diskussion der dabei erhaltenen Ergebnisse.

### 3.1.3 Gaschromatographische Untersuchungen

Die Verbindungen der Gruppe 1 werden in der Routineanalytik in der Regel mit Hilfe der HPLC analysiert, da sie entweder nicht temperaturstabil sind oder so hohe Siedepunkte besitzen, daß sie im Injektor eines Gaschromatographen nicht verdampfen und einer gaschromatographischen Analyse daher nicht zugänglich sind. Sind Verbindungen nicht temperaturstabil, so zerfallen sie, sobald die Umgebung ihre Zersetzungstemperatur erreicht hat. Der eigentliche Zerfall kann dabei nach sehr unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten verlaufen. Bei den Phenylharnstoffderivaten tritt bei höheren Temperaturen meist eine thermische Zersetzung zu den jeweiligen Isocyanatderivaten ein [31]. Abbildung 7 zeigt das entsprechende Reaktionsschema am Beispiel des Monurons:

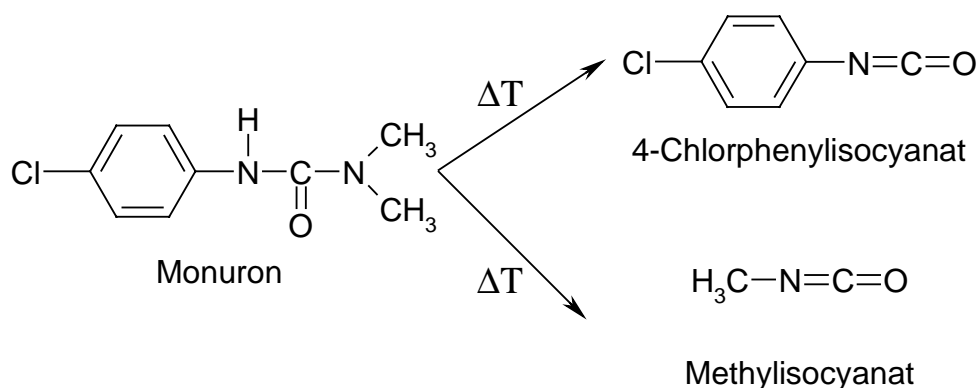


Abbildung 7: Abbau eines Phenylharnstoffderivats bei höheren Temperaturen zu Isocyanatderivaten am Beispiel des Monurons.

Es kann davon ausgegangen werden, daß bei der dargestellten Zersetzungsreaktion nahezu ausschließlich das 4-Chlorphenylisocyanat entsteht. Dafür gibt es im wesentlichen zwei Gründe. So ist die zur Bildung des 4-Chlorphenylisocyanats erforderliche Abspaltung des am Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms wesentlich wahrscheinlicher als die Abspaltung einer der beiden endständigen Methylgruppen. Außerdem kann sich das entstehende 4-Chlorphenylisocyanat besser durch Mesomerieeffekte stabilisieren als dies beim Methylisocyanat möglich ist.

Die gebildeten Isocyanate hydrolysieren in Gegenwart von Wasser leicht zu den entsprechenden Aminen, was durch hohe Temperaturen begünstigt wird [31]. So entsteht aus dem 4-Chlorphenylisocyanat das 4-Chloranilin und Kohlendioxid:



Abbildung 8: Hydrolyse des 4-Chlorphenylisocyanats zum 4-Chloranilin.

Für Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 1 mittels Gaschromatographie wurde eine Stammlösung verwendet, in welcher die untersuchten Verbindungen in einer Konzentration von etwa 5 mg/l enthalten waren. Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet. Aus dieser Stammlösung wurden für alle Experimente mittels SPME wäßrige Verdünnungen mit Konzentrationen zwischen 0,05 und 20 µg/l je Einzelsubstanz hergestellt. Die genauen Konzentrationen aller verwendeten Lösungen sind Tabelle 53 (Seite 190) zu entnehmen.

Ein GC-Verfahren ist einem HPLC-Verfahren vorzuziehen, da es in der Regel niedrigere Bestimmungsgrenzen liefert. Weiterhin kann der Lösungsmittelverbrauch deutlich eingeschränkt werden. Außerdem können die beim beschriebenen HPLC-Verfahren zur Zeit durchgeführten, aufwendigen Desorptionsschritte entfallen, da die Substanzen durch thermische Desorption im Injektor des Gaschromatographen direkt von der Faser auf die Trennsäule überführt werden.

### 3.1.3.1 Optimierung der chromatographischen Bedingungen

Zunächst wurden die Substanzen der Gruppe 1 in Form von Einzelstandards direkt an einem Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor (GC/MS-System mit Ion-Trap-Detektor) untersucht. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.5 (Seite 148) zu entnehmen.

Auf diese Weise konnten von allen Verbindungen Massenspektren erhalten werden. Die Chromatogramme der Verbindungen Chlortoluron, Diuron, Isoproturon, Monuron und Metobromuron wiesen jedoch mehrere Peaks auf. Eine Analyse der entsprechenden Massenspektren hat ergeben, daß bei diesen fünf Verbindungen neben den Phenylisocyanatderivaten auch die Anilinderivate entstanden sind. Das Anilinderivat des Metoxurons (3-Chlor-4-methoxyanilin) konnte im entsprechenden Chromatogramm jedoch nicht nachgewiesen werden.



Tabelle 14 gibt eine Übersicht über die untersuchten Phenylharnstoffderivate sowie deren nachgewiesene Isocyanat- bzw. Anilinderivate. Beim ebenfalls untersuchten Harnstoffderivat Methabenzthiazuron führt die thermische Zersetzung nicht zum Isocyanatderivat, da dessen Bildung aufgrund einer zusätzlichen Methylgruppe im Harnstoffrest des Moleküls nicht möglich ist. Statt dessen entsteht das N-Methyl-2-benzothiazolamin, welches zur Auswertung herangezogen wurde. Eine Übersicht über die Molekülstrukturen aller Verbindungen aus Gruppe 1 enthält Kapitel 8.1.1 (Seite 178ff.).

Tabelle 14: Untersuchte Phenylharnstoffderivate und deren während der Untersuchungen nachgewiesenen Hauptzersetzungsprodukte.

Phenylharnstoffderivat	Phenylisocyanatderivat	Anilinderivat
Chlortoluron	3-Chlor-4-methylphenylisocyanat	3-Chlor-4-methylanilin
Diuron	3,4-Dichlorphenylisocyanat	3,4-Dichloranilin
Isoproturon	4-Isopropylphenylisocyanat	4-Isopropylanilin
Metobromuron	4-Bromphenylisocyanat	4-Bromanilin
Metoxuron	3-Chlor-4-methoxyphenylisocyanat	-
Monuron	4-Chlorphenylisocyanat	4-Chloranilin

Das Chromatogramm des Metobromurons wies neben den Peaks des 4-Bromphenylisocyanats (RT = 5,77 min) und des 4-Bromanilins (RT = 7,08 min) ein weiteres Signal (RT = 14,12 min) auf. Das Massenspektrum dieses Peaks entsprach dem des unzersetzten Metobromurons. Es mußte demzufolge eine unvollständige Zersetzung der Verbindung stattgefunden haben.

Durch die nachfolgend beschriebenen Modifikationen sollten Meßbedingungen erhalten werden, bei denen eine Zersetzung in mehrere Zersetzungsprodukte möglichst vermieden werden konnte. Dafür war es erforderlich, den genauen Ort der Zersetzung während einer Analyse zu kennen.

Grundsätzlich gibt es drei Orte in einem GC/MS-System, an denen eine Zersetzung stattfinden kann:

1. der Injektor des Gaschromatographen
2. die Kapillarsäule im GC-Ofen
3. der Massendetektor, der ebenfalls bei hohen Temperaturen (200 °C) betrieben wird

Im Fall der Phenylharnstoffderivate war es wahrscheinlich, daß die Entstehung der Zersetzungsprodukte im Injektor des Gaschromatographen stattgefunden hatte. Dafür sprachen die jeweiligen Retentionszeitunterschiede zwischen Phenylisocyanat- und Anilinderivat eines Phenylharnstoffderivats. Nach ihrer Entstehung verlassen die Zersetzungsprodukte den Injektor und werden dem chromatographischen Prozeß unterworfen.

Eine Zersetzung während der chromatographischen Trennung in der Kapillarsäule ist zwar grundsätzlich ebenfalls denkbar, war im Fall der Phenylharnstoffderivate jedoch unwahrscheinlich. So war die Ofentemperatur des Gaschromatographen zum Zeitpunkt der Detektion von Phenylisocyanat- und Anilinderivaten (Retentionszeiten siehe Tabelle 15 auf Seite 57) noch zu niedrig, um eine thermische Zersetzung der Verbindungen zu ermöglichen.

Um genauere Aussagen über den Zerfallsort der Verbindungen machen zu können, wurden Messungen mittels Schubstange durchgeführt. Dabei werden die Verbindungen dem Massendetektor direkt von außen zugeführt.

Für diese Versuche wurden jeweils ca. 2 µl einer Standardlösung, welche die zu untersuchenden Komponenten in einer Konzentration von 680 mg/l enthielt, in ein Mikrovial injiziert.

Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Vial in die Schubstange eingesetzt, diese in das Massenspektrometer hineingeschoben und die Messung sofort gestartet. Nach dem Starten der Steuerungseinheit für die Schubstange wird das Mikrovial von außen langsam erhitzt. Bei ausreichend hoher Temperatur verdampft die Verbindung und gelangt in den Ionisierungsbereich des Detektors. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.6 (Seite 149) zu entnehmen.

Bei den Schubstangenexperimenten wurden von den Phenylharnstoffderivaten Massenspektren erhalten, die weder mit den Spektren der entsprechenden Phenylisocyanatderivate noch mit denen der Anilinderivate übereinstimmten. Die Analyse der Spektren ergab, daß es sich um die Spektren der unzersetzten Phenylharnstoffderivate handelte, die in allen Fällen auch das jeweilige Molekülion enthielten. Bei einem Vergleich der Spektren mit denen aus der Wiley-Spektrenbibliothek konnten keine Abweichungen in den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Signale beobachtet werden.

Bei den zuvor durchgeführten gaschromatographischen Messungen der Einzelstandards konnten von diesen Verbindungen oft nur Isocyanatderivate und meist auch Anilinderivate detektiert werden. Aufgrund dieser Ergebnisse konnte der Detektor als Zersetzungsort der Phenylharnstoffderivate ausgeschlossen werden. Die Zersetzung mußte folglich vor dem Erreichen des Detektors stattgefunden haben.

Bei den Verbindungen Chloridazon, Methabenzthiazuron, Carbofuran, Bromacil und Hexazinon stimmten die Schubstangenspektren mit denen der zuvor gaschromatographisch gemessenen Einzelstandards und den EI-Spektren der Wiley-Spektrenbibliothek überein.

Das oben erwähnte Auftreten eines Peaks der unzersetzten Verbindung vom Metobromuron ( $RT = 14,12$  min) im entsprechenden Chromatogramm ist mit dem vergleichsweise hohen Dampfdruck von  $390 \mu\text{Pa}$  zu erklären [32]. Nach der Injektion verdampft ein Teil der Substanz sehr schnell und verläßt den Injektorraum, bevor die hohen Zersetzungstemperaturen erreicht werden. Der noch im Injektor verbliebene Rest zersetzt sich daraufhin bei höheren Injektortemperaturen zum 4-Bromphenylisocyanat und teilweise zum 4-Bromanilin. Auf diese Weise gelangen mehrere Fraktionen zum Detektor, sowohl die der früher eluierenden Zersetzungsprodukte als auch die des unzersetzten Metobromurons.

In weiteren Versuchen sollte versucht werden, bei der Analyse der Phenylharnstoffderivate lediglich ein Signal für jede Verbindung zu erhalten. Durch eine Variation der Injektorstarttemperaturen sollte die Entstehung der Phenylisocyanat- und Anilinderivate bei der Zersetzung der Phenylharnstoffderivate beeinflußt werden. Niedrigere Injektortemperaturen sollten den Anteil an Phenylisocyanatderivaten

erhöhen, während höhere Temperaturen die Umsetzung der Phenylisocyanatderivate zu den Anilinderivaten begünstigen sollten.

Durch die Erhöhung der Injektorstarttemperatur sollte ferner die vollständige Zersetzung des Metobromurons erzielt werden.

Eine Erniedrigung der Injektorendtemperatur war dagegen nicht sinnvoll, da die Desorption der angereicherten Analyten von der SPME-Faser generell hohe Temperaturen oberhalb von 250 °C erfordert. Liegen diese nicht vor, desorbieren die extrahierten Substanzen nur langsam von der Faser, was zu einer extremen Peakverbreiterung mit starkem Tailing führt.

Bereits bei einer Erhöhung der Injektoranfangstemperatur von 60 auf 100°C ist der Injektor ausreichend heiß, um eine vollständige Zersetzung des Metobromurons zu gewährleisten. In den resultierenden Chromatogrammen konnte das unzersetzte Metobromuron nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Versuche, von den Phenylharnstoffderivaten jeweils nur *ein* Zersetzungsprodukt nachzuweisen, waren nicht erfolgreich. In allen Fällen wiesen die Chromatogramme sowohl Peaks der Phenylisocyanatderivate als auch der Anilinderivate auf. Lediglich beim Metoxuron konnte kein Anilinderivat nachgewiesen werden.

Es wurde beobachtet, daß bei den Untersuchungen mittels SPME im Verhältnis mehr Aniline gebildet werden als bei den Injektionen der Flüssigstandards. Verantwortlich dafür ist wahrscheinlich der nach der Adsorptionsphase an der SPME-Faser noch anhaftende Wasseranteil, der während der Injektion verdampft und somit die Hydrolyse der entstehenden Isocyanatderivate zu den Anilinen begünstigt.

Vergleicht man die Untersuchungen mittels SPME untereinander, wurde jedoch ein konstantes Verhältnis zwischen den jeweils gebildeten Phenylisocyanat- und Anilinderivaten beobachtet, so daß ein validiertes Analysenverfahren für die Festphasenmikroextraktion erarbeitet werden konnte. Tabelle 15 informiert über die zur Auswertung herangezogenen Verbindungen bzw. Zersetzungsprodukte sowie deren Retentionszeiten. Die entsprechenden EI-Massenspektren können Kapitel 8.1.1 (Seite 178ff.) entnommen werden.

Die absoluten Retentionszeiten variieren in Abhängigkeit von der Säulenlänge. Da eine GC-Säule im Laufe der Zeit mehrmals im Bereich des Injektors um einige Zentimeter gekürzt wird, nehmen naturgemäß auch die Retentionszeiten der einzelnen Stoffe ab. Aus diesem Grund wurden in der Tabelle zusätzlich die Differenzen der Retentionszeiten von je zwei aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen aufgeführt. Die weiteren Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.7 (Seite 150) zu entnehmen.

Aus Tabelle 15 geht hervor, daß lediglich die Isocyanate von Metobromuron und Isoproturon nahezu identische Retentionszeiten besitzen. Während der Auswertung von Chromatogrammen können bei Verwendung eines massenselektiven Detektors unerwünschte Masse/Ladungsverhältnisse ausgeblendet werden, so daß sich auch koeluierende Verbindungen problemlos analysieren lassen. Voraussetzung ist lediglich, daß zur Auswertung der entsprechenden Verbindungen unterschiedliche Massenfragmente herangezogen werden können. Da dies bei den beiden Phenylisocyanatderivaten vom Metobromuron und Isoproturon der Fall ist (siehe Tabelle 54, Seite 191), ist eine weitere Optimierung der chromatographischen Bedingungen nicht erforderlich.

Tabelle 15: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen der Gruppe 1 oder ihrer Zersetzungsprodukte (Angaben in Minuten).  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.7 auf Seite 150 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Retentionszeit [min]	
		Absolut	Differenz
Monuron	4-Chlorphenylisocyanat	4,12	-
Metobromuron	4-Bromphenylisocyanat	5,77	1,65
Isoproturon	4-Isopropylphenylisocyanat	5,80	0,03
Chlortoluron	3-Chlor-4-methylphenylisocyanat	5,95	0,15
Diuron	3,4-Dichlorphenylisocyanat	7,22	1,27
Metoxuron	4-Methoxyphenylisocyanat	8,92	1,70
Methabenzthiazuron	N-Methyl-2-benzothiazolamin	12,28	3,36
Carbofuran	unzersetzte Verbindung	13,33	1,05
Bromacil	unzersetzte Verbindung	15,55	2,22
Chloridazon	unzersetzte Verbindung	19,08	3,53
Hexazinon	unzersetzte Verbindung	19,30	0,22

### 3.1.3.2 Bestimmung der Parameter für die SPME

Bei der Entwicklung eines SPME-Untersuchungsverfahrens für die Substanzen der Gruppe 1 war es zunächst erforderlich, den geeigneten Fasertyp zu ermitteln. Dazu wurden mit fünf unterschiedlichen Fasern, die für Extraktionen in Verbindung mit der Gaschromatographie vorgesehen sind (PA, PDMS100, CW/DVB, PDMS/DVB und Carboxen/PDMS), Anreicherungen aus einer wäßrigen Lösung durchgeführt, welche die zu untersuchenden Verbindungen in einer Konzentration von 25 µg/l enthielt. Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.1.7 (Seite 150) aufgeführt. Diagramm 7 gibt die Ergebnisse dieser Versuche wieder:

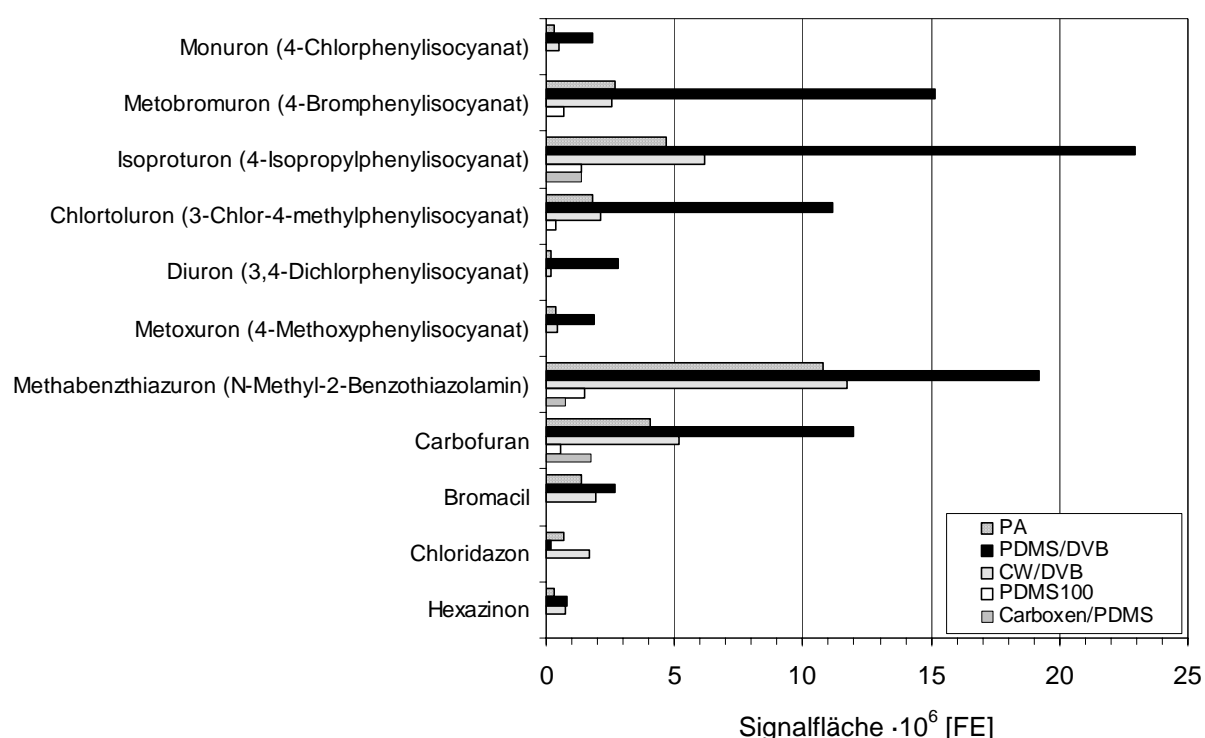


Diagramm 7: Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 aus einer wäßrigen Lösung mit einem PBSM-Gehalt von 25 µg/l und anschließender gaschromatographischer Untersuchung unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasertypen (Wenn anstelle der Ausgangsverbindungen Zersetzungsprodukte nachgewiesen wurden, so sind diese in den Klammern aufgeführt). Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.7 auf Seite 150 zu entnehmen.

Obwohl sich polare Verbindungen in den meisten Fällen mit der PA-Faser besonders gut anreichern lassen, ist dem Diagramm die deutlich bessere Eignung der PDMS/DVB-Faser bei der Extraktion der hier untersuchten Verbindungen zu entnehmen. Die Verbindungen Monuron, Metobromuron, Isoproturon, Chlortoluron,

Methabenzthiazuron und Carbofuran lassen sich mit der PDMS/DVB-Faser etwa um den Faktor 2-5 besser anreichern als mit Hilfe der PA- und der CW/DVB-Faser. Beim Metoxuron und Diuron ist der Unterschied noch etwas größer. Für die Anreicherung von Chloridazon ist die CW/DVB-Faser vorzuziehen.

### 3.1.3.3 Statistische Parameter

Zur Validierung des Verfahrens wurden die Bestimmungsgrenzen, die Reproduzierbarkeiten und die Linearitäten für alle Verbindungen ermittelt. Als Maß für die „Wiederfindungsraten“ wurden, wie bereits in Kapitel 3.1.1.5 (Seite 36) beschrieben, die Anreicherungsraten bestimmt. Auf den folgenden Seiten werden die entsprechenden Ergebnisse der Validierungsexperimente diskutiert. Die Berechnung der statistischen Parameter wird in Kapitel 6.7 (Seite 171) beschrieben. Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.1.7 (Seite 150) aufgeführt. Tabelle 57 (Seite 199) enthält eine Zusammenfassung der statistischen Kenndaten.

#### Bestimmungsgrenzen:

Die Bestimmungsgrenzen des Verfahrens wurden mit Hilfe von wäßrigen Lösungen ermittelt, welche die untersuchten Verbindungen in Konzentrationen von 0,05 µg/l und 0,5 µg/l enthielten. Für jede verwendete Konzentrationen wurden drei Messungen durchgeführt. Tabelle 16 gibt die Ergebnisse dieser Bestimmungen wieder:

Tabelle 16: Bestimmungsgrenzen (BG in µg/l, S/N = 3) nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 mittels SPME und GC.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.1.7 auf Seite 150 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG), [µg/l], S/N = 3
Monuron	4-Chlorphenylisocyanat	0,053
Metobromuron	4-Bromphenylisocyanat	0,019
Isoproturon	4-Isopropylphenylisocyanat	0,005
Chlortoluron	3-Chlor-4-methylphenylisocyanat	0,013
Diuron	3,4-Dichlorphenylisocyanat	0,048
Metoxuron	4-Methoxyphenylisocyanat	0,047
Methabenzthiazuron	N-Methyl-2-benzothiazolamin	0,013
Carbofuran	unzersetzte Verbindung	0,038
Bromacil	unzersetzte Verbindung	0,211
Chloridazon *)	unzersetzte Verbindung	0,254
Hexazinon	unzersetzte Verbindung	0,367

\*) Die Anreicherungen erfolgten bei dieser Verbindung mittels CW/DVB-Faser.

Mit Ausnahme vom Bromacil, Chloridazon und Hexazinon konnten bei allen Verbindungen Bestimmungsgrenzen unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung erreicht werden.

Ein wesentlicher Grund für die vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenzen der drei oben genannten Verbindungen ist ihre geringe Neigung, an einer SPME-Faser zu adsorbieren. Dies geht besonders deutlich aus den niedrigen Anreicherungsraten zwischen 0,4 und 1,6 % hervor (siehe dazu Tabelle 19, Seite 63).

Hinzu kommt, daß im Detektor jeweils nur sehr wenige Fragmentationen entstehen, was die Anzahl der zur Verfügung stehenden Fragmentmassen für die Auswertung stark einschränkt (verwendete Fragmentmassen siehe Tabelle 54, Seite 191). Die entstehenden Fragmente besitzen zudem relativ unspezifische Massen, die ebenfalls im Untergrundrauschen des Chromatogramms vorhanden sind. Daraus resultieren schlechtere Signal/Rausch-Verhältnisse und demzufolge auch höhere Bestimmungsgrenzen.



Linearität:

Zur Überprüfung der Linearität wurden Anreicherungen mit Lösungen durchgeführt, welche die untersuchten Verbindungen in sieben unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 0,05 und 10 µg/l enthielten. Zu jeder Konzentration wurden jeweils drei Extraktionen durchgeführt. Aus Tabelle 17, in der die entsprechenden Korrelationskoeffizienten aufgelistet sind, geht hervor, daß die Verbindungen der Gruppe 1 im gewählten Konzentrationsbereich ein lineares Verhalten zeigen. Die Korrelationskoeffizienten weisen durchschnittlich Werte von  $r > 0,995$  auf.

Tabelle 17: Korrelationskoeffizienten (r) nach Bestimmung der Linearität bei der gaschromatographischen Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 mittels SPME und massenselektiver Detektion (Konzentrationsbereich 0,05 - 10 µg/l).  
Die Meßbedingungen finden sich in Kapitel 6.3.1.7 auf Seite 150.

Verbindung	nachgewiesen als	Korrelationskoeffizient (r) (0,05 - 10 µg/l, 5 Niveaus)
Monuron	4-Chlorphenylisocyanat	0,9969
Metobromuron	4-Bromphenylisocyanat	0,9997
Isoproturon	4-Isopropylphenylisocyanat	0,9996
Chlortoluron	3-Chlor-4-methylphenylisocyanat	0,9998
Diuron	3,4-Dichlorphenylisocyanat	0,9968
Metoxuron	4-Methoxyphenylisocyanat	0,9925
Methabenzthiazuron	N-Methyl-2-benzothiazolamin	0,9987
Carbofuran	unzersetzte Verbindung	0,9992
Bromacil	unzersetzte Verbindung	0,9880
Chloridazon *)	unzersetzte Verbindung	0,9992
Hexazinon	unzersetzte Verbindung	0,9914

\*) Die Anreicherungen erfolgten bei dieser Verbindung mittels CW/DVB-Faser.

Reproduzierbarkeit:

Die Berechnung der mittleren Standardabweichung erfolgte nach zehn Extraktionen aus wäßrigen Lösungen, in denen die einzelnen Komponenten in einer Konzentration von 0,5 µg/l enthalten waren. Die folgende Tabelle 18 enthält die berechneten Werte:

Tabelle 18: Relative Standardabweichungen bei der gaschromatographischen Untersuchung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und massenselektiver Detektion (Angaben in %, n = 10).  
Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.1.7 auf Seite 150 aufgeführt.

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 10
Monuron	4-Chlorphenylisocyanat	7,54
Metobromuron	4-Bromphenylisocyanat	10,26
Isoproturon	4-Isopropylphenylisocyanat	6,89
Chlortoluron	3-Chlor-4-methylphenylisocyanat	10,12
Diuron	3,4-Dichlorphenylisocyanat	15,78
Metoxuron	4-Methoxyphenylisocyanat	13,83
Methabenzthiazuron	N-Methyl-2-benzothiazolamin	6,32
Carbofuran	unzersetzte Verbindung	10,62
Bromacil	unzersetzte Verbindung	5,14
Chloridazon *)	unzersetzte Verbindung	5,55
Hexazinon	unzersetzte Verbindung	7,16

\*) Die Anreicherungen erfolgten bei dieser Verbindung mittels CW/DVB-Faser.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die gaschromatographische Analytik der Verbindungen aus Gruppe 1 mittels SPME gut reproduzierbar ist. Die relativen Standardabweichungen weisen bei allen untersuchten Substanzen Werte zwischen 5 und 16 % auf.

### Anreicherungsdaten:

Die Extraktion mittels SPME zur Bestimmung der Anreicherungsdaten erfolgte aus einer wässrigen Lösung, in der die Verbindungen der Gruppe 1 in einer Konzentration von 0,5 µg/l enthalten waren. Die erforderliche Standardflüssiginjektion erfolgte mit einer Verdünnung der Stammlösung, in der die Konzentration der Einzelkomponenten jeweils 1 mg/l betrug.

Tabelle 19: Anreicherungsdaten von Verbindungen der Gruppe 1 nach Extraktionen mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektivem Detektor (Angaben in %).  
Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.1.7 auf Seite 150 aufgeführt.

Verbindung	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 8 \text{ ml}$
Monuron *)	7,02
Metobromuron *)	59,00
Isoproturon *)	14,51
Chlortoluron *)	29,97
Diuron *)	20,91
Metoxuron	2,02
Methabenzthiazuron	27,70
Carbofuran	8,80
Bromacil	1,59
Chloridazon **)	1,54
Hexazinon	0,41

\*) Bei diesen Verbindungen wurde zur Bestimmung der Anreicherungsdaten ein anderes Berechnungsverfahren zugrunde gelegt (siehe Text).

\*\*) Die Anreicherungen erfolgten bei dieser Verbindung mittels CW/DVB-Faser.

Tabelle 19 enthält die ermittelten Anreicherungsdaten für die Verbindungen der Gruppe 1. Bei den mit dem Stern versehenen Verbindungen handelt es sich um die Phenylharnstoffderivate, bei denen sowohl Phenylisocyanatderivate als auch Anilinderivate nachgewiesen wurden.

Das Verfahren zur Berechnung der Anreicherungsdaten, welches bereits zuvor bei den Untersuchungen mittels HPLC beschrieben und angewendet wurde (siehe

Seite 36), setzt jedoch voraus, daß für jede der untersuchten Verbindungen jeweils nur ein Signal im Chromatogramm erhalten wird.

Mit Ausnahme des Metoxurons, bei dem lediglich das Phenylisocyanatderivat nachgewiesen wurde, mußten bei den untersuchten Phenylharnstoffderivaten zur Berechnung der Anreicherungsraten jedoch die Signale der Phenylisocyanatderivate *und* der Anilinderivate berücksichtigt werden. Erst die Summe der Zersetzungsprodukte bildet die Gesamtmenge der zuvor an der SPME-Faser angereicherten Phenylharnstoffderivate.

Da beide Zersetzungsprodukte ein unterschiedliches Responseverhalten gegenüber dem eingesetzten MS-Detektor besitzen, war eine einfache Addition der entsprechenden Signalflächen nicht möglich. Die Gesamtmenge der angereicherten Phenylharnstoffderivate mußte demzufolge anderweitig aus den Signalen der jeweiligen Zersetzungsprodukte bestimmt werden. Dazu wurde zusätzlich eine Lösung injiziert, welche die Aniline enthielt, die bei der Zersetzung der untersuchten Phenylharnstoffderivate entstehen.

Da die Anilinkonzentration in dieser Lösung bekannt war, konnte mit Hilfe der Signalflächen im entsprechenden Chromatogramm die Menge an Anilinderivat errechnet werden, welche nach Flüssiginjektion der Phenylharnstoffderivate durch Zersetzung entstanden war. Die Konzentration an Phenylharnstoffderivat in dieser Lösung war ebenfalls bekannt. Mit Hilfe dieser Gesamtkonzentration und der zuvor berechneten Menge an Anilinderivat konnte nach Umrechnung beider Werte in Mol durch Differenzbildung auch die Menge an entstandenem Phenylisocyanatderivat ermittelt werden.

Damit waren die gebildeten Mengen an Zersetzungsprodukten nach Flüssiginjektion der Phenylharnstoffderivate bekannt und konnten auch bei den SPME-Experimenten ermittelt werden.

Die berechneten Mengen an Phenylisocyanat- und Anilinderivaten konnten nach Umrechnung in Mol addiert werden. Diese Summe entsprach genau der Menge an Phenylharnstoffderivat, die während der Extraktion an der SPME-Faser angereichert wurde.

Aus Tabelle 19 geht hervor, daß sich Metobromuron, Chlortoluron und Methabenzthiazuron besonders gut extrahieren lassen. Die entsprechenden Anreicherungsraten liegen bei diesen Verbindungen zwischen 27 und 59 %. Dagegen werden von Metoxuron, Bromacil, Hexazinon und Chloridazon nur geringe Anteile der in der Wasserprobe vorhandenen Analytmengen angereichert. Dies führt zu den niedrigen Anreicherungsraten zwischen 0,4 und 2 %.

#### Adsorptionszeitprofile:

Wird die Adsorptionszeit konstant gehalten, so muß die Gleichgewichtseinstellung zwischen wäßriger Phase und Faser Oberfläche bei Untersuchungen mittels SPME nicht abgewartet werden. Dennoch ist die Kenntnis über den Grad der Gleichgewichtseinstellung bei Entwicklung und Optimierung eines Analysenverfahrens von besonderer Bedeutung.

Ist der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht, ist eine Empfindlichkeitssteigerung des Analysenverfahrens durch Verlängerung der Adsorptionszeit möglich. Es muß demzufolge ein Kompromiß zwischen vertretbarer Adsorptionszeit und erforderlicher Analysenempfindlichkeit gefunden werden. Dafür ist es hilfreich, aus mehreren Extraktionen, bei denen lediglich die Adsorptionszeit variiert wird, ein Adsorptionszeitprofil zu erstellen. Werden die erhaltenen Signalfächen den verwendeten Anreicherungszeiten in einer graphischen Darstellung gegenübergestellt, so läßt sich aus dem resultierenden Diagramm der Grad der Gleichgewichtseinstellung bei unterschiedlichen Adsorptionszeiten abschätzen.

Zur Erstellung von Adsorptionszeitprofilen wurden jeweils zwei Anreicherungen bei neun unterschiedlichen Adsorptionszeiten (10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 300 und 600 Minuten) durchgeführt. Diagramm 8 zeigt beispielhaft das Adsorptionszeitprofil von Bromacil. Die entsprechenden Diagramme aller Verbindungen sind in Tabelle 55 (Seite 192) aufgeführt.

Aus dem jeweiligen Diagramm geht deutlich hervor, daß mit zunehmender Adsorptionszeit ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Im Fall des Bromacils ist das Extraktionsgleichgewicht selbst nach 10 Stunden noch nicht erreicht. Da Anreicherungszeiten von mehreren Stunden aus ökonomischen Gründen jedoch nicht sinnvoll sind, wurde als Kompromiß eine Extraktionszeit von 60 Minuten

gewählt. Unter diesen Bedingungen lassen sich etwa 25 % der maximal extrahierbaren Menge an Bromacil an einer Faser adsorbieren.

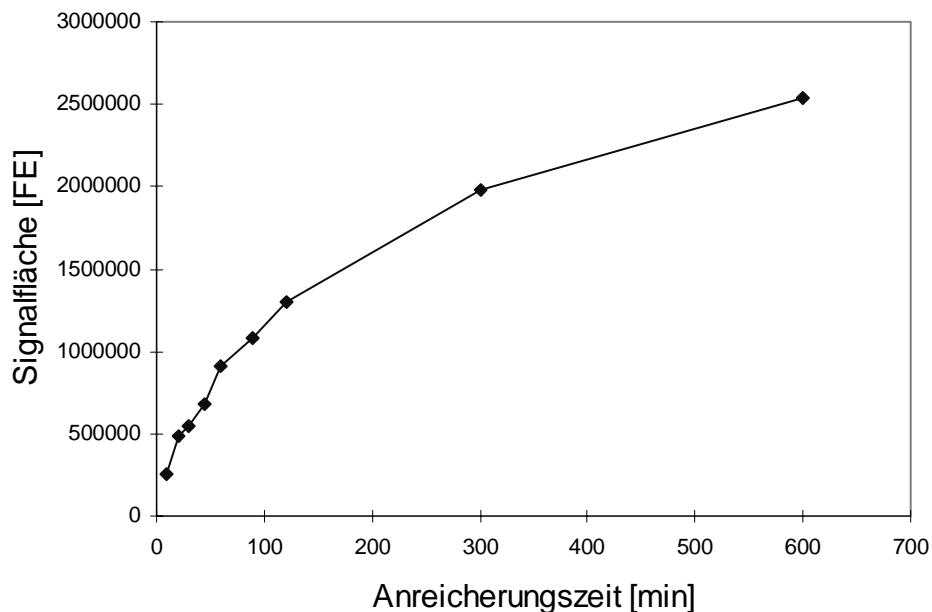


Diagramm 8: Adsorptionszeitprofil vom Bromacil nach Anreicherung mittels SPME und gaschromatographischer Bestimmung mit massenselektiver Detektion.

Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.1.7 auf Seite 150 aufgeführt.

Es konnte gezeigt werden, daß die thermolabilen Phenylharnstoffderivate im Anschluß an die Extraktion mittels PDMS/DVB-Faser auch gaschromatographisch analysierbar sind. Trotz der Bildung von zum Teil mehreren Zersetzungsprodukten waren Messungen mit hoher Präzision möglich, da die Meßbedingungen durch den hohen Automatisierungsgrad des Verfahrens für alle Messungen konstant gehalten wurden.

Das entwickelte Analysenverfahren zeigte außerdem eine gute Linearität im gewählten Konzentrationsbereich. Mit Hilfe der Gaschromatographie konnten für diese Substanzen im Vergleich zu den Messungen mit der HPLC wesentlich niedrigere Bestimmungsgrenzen erzielt werden, die zum Teil erheblich unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung liegen.

Auch für einige weitere Verbindungen, die üblicherweise mittels HPLC analysiert werden, wurden durch gaschromatographische Messungen niedrigere Bestimmungsgrenzen erreicht.

### 3.2 Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 2 mittels SPME

Eine große Anzahl der Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel läßt sich heute bereits im Rahmen gängiger – und zum Teil schon genormter – Verfahren gaschromatographisch analysieren. Die Anreicherung erfolgt mittels fest-flüssig-Extraktion und eine Derivatisierung ist häufig nicht notwendig. Zu diesen Stoffen gehören auch die in Gruppe 2 (siehe Tabelle 1, Seite 13) genannten Herbizide und Insektizide aus dem Bereich der Triazine, Organophosphorsäureester und Chlorpestizide. Hinzu kommen drei Verbindungen, die beim Abbau des Atrazins (Desethylatrazin, Desisopropylatrazin) sowie des Terbutylazins (Desethylterbutylazin) entstehen. Eine Übersicht über die Molekülstrukturen sowie die EI-Massenspektren dieser Verbindungen enthält Kapitel 8.2.1 (Seite 200ff.).

#### 3.2.1 *Anpassung der chromatographischen Bedingungen*

Für die Überprüfung der chromatographischen Bedingungen wurde zunächst eine Lösung hergestellt, die alle zur Gruppe 2 zugehörigen Verbindungen in einer Konzentration von etwa 640 µg/l enthielt (siehe Tabelle 59, Seite 219). Als Lösungsmittel wurde Ethylacetat verwendet. Diese Lösung wurde später auch zu den Wasserproben dotiert, die mittels Festphasenmikroextraktion untersucht wurden. Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.2.1 (Seite 151) aufgelistet.

Die Ergebnisse zeigten, daß sich die 19 Verbindungen dieser Gruppe nebeneinander analysieren lassen. Tabelle 20 enthält die entsprechenden Retentionszeiten. Wie bereits bei den Untersuchungen der Verbindungen aus Gruppe 1 wurden in der Tabelle zusätzlich die Differenzen der Retentionszeiten von je zwei aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen aufgeführt:

Tabelle 20: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen der Gruppe 2.  
Die genauen Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.2.1 auf Seite 151 zu entnehmen.

Verbindung	Retentionszeit [min]		Verbindung	Retentionszeit [min]	
	Absolut	Differenz		Absolut	Differenz
Dichlobenil	15,85	-	Alachlor	24,49	0,10
Desisopropylatrazin	20,96	5,11	Ametryn	24,56	0,07
Desethylatrazin	21,16	0,20	Metolachlor	25,47	0,91
Desethylterbutylazin	21,45	0,29	Parathion-ethyl	25,57	0,10
Simazin	22,31	0,86	Metazachlor	26,30	0,73
Atrazin	22,45	0,14	Chlorfenvinphos	26,48	0,18
Propazin	22,56	0,11	$\alpha$ -Endosulfan	27,17	0,69
Lindan	22,66	0,10	$\beta$ -Endosulfan	28,42	1,25
Terbutylazin	22,84	0,18	Azinphos-ethyl	31,85	3,43
Parathion-methyl	24,39	1,55			

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß sich Ametryn und Alachlor nur unzureichend trennen lassen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Struktur besitzen beide jedoch ein unterschiedliches Detektionsverhalten gegenüber verschiedenen Detektoren, so daß sich die chromatographischen Probleme durch geeignete Wahl des Detektors beseitigen lassen. Alachlor besitzt im Gegensatz zum Ametryn ein Chloratom und wird daher vom Elektroneneinfang-Detektor (ECD) deutlich besser detektiert. Die Empfindlichkeit der ECD-Detektion von Ametryn beträgt nur etwa 1/30 der von Alachlor. Liegen beide Stoffe in vergleichbarer Konzentration vor, so kann der Flächenanteil des Signals hinsichtlich Ametryn vernachlässigt werden.

Bei Verwendung eines phosphor- und stickstoffselektiven Detektors (PND) ist der Unterschied der Signalintensitäten beider Verbindungen geringer. Im Vergleich zum Alachlor ist das Signal des Ametryns viermal intensiver. Da beide Stoffe Stickstoffatome enthalten, sind die beobachteten Unterschiede nur gering.



Die erwähnten Nachteile lassen sich durch Einsatz eines GC/MS-Systems beseitigen, denn die Signale beider Verbindungen lassen sich durch Ausblenden unerwünschter Masse/Ladungsverhältnisse getrennt auswerten. Eine Auflistung der zur Auswertung von Verbindungen der Gruppe 2 verwendeten Fragmentationen enthält Tabelle 60 (Seite 220) im Anhang. Da sich mit Hilfe eines GC/MS-Systems alle Verbindungen der Gruppe 2 nebeneinander analysieren lassen, konnte ein SPME-Verfahren entwickelt werden.

### 3.2.2 Statistische Parameter

Im Rahmen weiterer Untersuchungen wurden die statistischen Kenndaten des entwickelten Analysenverfahrens ermittelt. Die Bestimmungsgrenzen wurden unter Berücksichtigung verschiedener Detektionssysteme und unterschiedlicher SPME-Fasern bestimmt, während die Ermittlung der übrigen Validierungsparameter (Linearität, Reproduzierbarkeit und Anreicherungsraten) unter Verwendung einer PA-Faser sowie eines GC/MS-Systems mit SPME-Autosampler erfolgte. Tabelle 62 (Seite 231) enthält eine Zusammenfassung der statistischen Parameter.

#### Bestimmungsgrenzen:

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenzen wurde mit wäßrigen Lösungen durchgeführt, die Konzentrationen von 0,05 bzw. 0,2 µg/l an Pflanzenschutzmitteln aufwiesen (exakte Konzentrationen: siehe Tabelle 59, Seite 219). Es wurden dabei fünf unterschiedliche Faserarten (PA, PDMS100, PDMS/DVB, Carboxen/PDMS und CW/DVB) sowie verschiedene Detektionssysteme (Ion-Trap GC/MS, ECD und PND) eingesetzt.

Die Meßbedingungen der Untersuchungen sind Anhang 6.3.2.2 (Seite 152) zu entnehmen. Die folgenden Tabellen auf den Seiten 70-72 enthalten die entsprechenden Ergebnisse. Bei den Werten, die nach Anreicherung mittels PA-Faser und anschließender massenselektiver Detektion erhalten wurden, handelt es sich um validierte Daten aus Mehrfachbestimmungen während alle anderen Ergebnisse lediglich aus Einzelmessungen erhalten wurden.

Tabelle 21: Bestimmungsgrenzen (BG in µg/l, S/N = 3) nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasern;

**GC/MS-System mit Ion-Trap Detektor, FINNIGAN MAT.**

Ist kein Wert angegeben, so konnte die Bestimmungsgrenze für die entsprechende Verbindung unter den verwendeten Bedingungen nicht ermittelt werden. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.2.2 auf Seite 152 zu entnehmen.

Verbindung	Bestimmungsgrenzen (BG), [µg/l], S/N = 3, in Abhängigkeit vom verwendeten Fasermaterial <b>GC/MS-System mit Ion-Trap Detektor</b>				
	PA	PDMS100	PDMS/DVB	Carboxen/PDMS	CW/DVB
Dichlobenil	0,004	0,014	0,002	0,045	0,005
Desisopropylatrazin	0,221	-	-	-	0,762
Desethylatrazin	0,136	-	-	-	0,141
Desethylterbutylazin	0,016	0,055	0,025	0,311	0,177
Simazin	0,035	-	0,030	0,488	0,089
Atrazin	0,008	0,443	0,007	0,111	0,058
Propazin	0,002	0,079	0,008	0,096	0,038
Lindan	0,005	0,005	0,005	0,062	0,014
Terbutylazin	0,003	0,040	0,003	0,060	0,029
Parathion-methyl	0,051	0,123	0,026	0,855	0,032
Alachlor	0,004	0,016	0,005	0,056	0,039
Ametryn	0,015	0,040	0,019	1,308	0,035
Metolachlor	0,010	0,023	0,009	0,039	0,033
Parathion-ethyl	0,048	0,039	0,022	-	0,096
Metazachlor	0,096	-	0,055	0,437	-
Chlorfenvinphos	0,011	0,068	0,028	-	0,146
α-Endosulfan	0,030	0,018	0,048	0,068	0,014
β-Endosulfan	0,032	0,079	0,087	0,126	0,124
Azinphos-ethyl	0,106	0,085	0,304	-	0,092

Anmerkung: Bei den Werten, die nach Anreicherung mittels PA-Faser und anschließender massenselektiver Detektion erhalten wurden, handelt es sich um validierte Daten aus Mehrfachbestimmungen, während alle anderen Ergebnisse lediglich aus Einzelmessungen erhalten wurden.

Tabelle 22: Bestimmungsgrenzen (BG in µg/l, S/N = 3) nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasern;

**Elektronen-Einfang-Detektor (ECD), HEWLETT PACKARD.**

Ist kein Wert angegeben, so konnte die Bestimmungsgrenze für die entsprechende Verbindung unter den verwendeten Bedingungen nicht ermittelt werden. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.2.2 auf Seite 152 zu entnehmen.

Verbindung	Bestimmungsgrenzen (BG), [µg/l], S/N = 3, in Abhängigkeit vom verwendeten Fasermaterial <b>Elektronen-Einfang-Detektor (ECD)</b>				
	PA	PDMS100	PDMS/DVB	Carboxen/PDMS	CW/DVB
Dichlobenil	0,070	0,067	0,016	0,017	0,015
Desisopropylatrazin	-	-	-	-	-
Desethylatrazin	-	-	-	-	-
Desethylterbutylazin	-	-	-	-	-
Simazin	-	-	-	-	-
Atrazin	-	-	-	-	-
Propazin	-	-	-	-	-
Lindan	0,018	0,013	0,032	0,028	0,007
Terbutylazin	-	-	-	-	-
Parathion-methyl	0,061	0,118	0,059	0,297	0,151
Alachlor	0,099	0,145	0,092	0,243	0,112
Ametryn	-	-	-	-	-
Metolachlor	0,078	0,049	0,029	0,052	0,046
Parathion-ethyl	0,037	0,011	-	0,025	0,028
Metazachlor	0,182	0,103	0,201	0,279	0,169
Chlorfenvinphos	0,030	0,008	0,189	0,088	0,067
α-Endosulfan	0,018	0,015	0,011	0,003	0,011
β-Endosulfan	0,028	0,011	0,031	0,007	0,075
Azinphos-ethyl	0,036	0,069	-	0,051	0,060

Tabelle 23: Bestimmungsgrenzen (BG in µg/l, S/N = 3) nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasern;

**Phosphor-Stickstoff-selektiver Detektor (PND), HEWLETT PACKARD.**

Ist kein Wert angegeben, so konnte die Bestimmungsgrenze für die entsprechende Verbindung unter den verwendeten Bedingungen nicht ermittelt werden. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.2.2 auf Seite 152 zu entnehmen.

Verbindung	Bestimmungsgrenzen (BG), [µg/l], S/N = 3, in Abhängigkeit vom verwendeten Fasermaterial <b>Phosphor-Stickstoff-selektiver Detektor (PND)</b>				
	PA	PDMS100	PDMS/DVB	Carboxen/PDMS	CW/DVB
Dichlobenil	0,038	0,396	0,097	0,016	0,014
Desisopropylatrazin	0,069	0,345	-	0,059	0,253
Desethylatrazin	0,066	0,202	-	0,046	0,034
Desethylterbutylazin	0,014	0,044	0,194	0,025	0,053
Simazin	0,008	0,329	0,223	0,011	0,033
Atrazin	0,006	0,081	0,207	0,008	0,015
Propazin	0,004	0,034	0,139	0,005	0,008
Lindan	-	-	-	-	-
Terbutylazin	0,004	0,026	0,119	0,005	0,011
Parathion-methyl	0,018	0,159	0,160	0,101	0,019
Alachlor	-	-	-	-	-
Ametryn	0,009	0,138	0,023	0,013	0,023
Metolachlor	0,042	0,244	0,071	0,164	0,023
Parathion-ethyl	0,004	0,029	0,174	0,030	0,009
Metazachlor	0,038	-	0,107	0,118	0,040
Chlorfenvinphos	0,016	0,215	0,582	0,160	0,081
α-Endosulfan	-	-	-	-	-
β-Endosulfan	-	-	-	-	-
Azinphos-ethyl	0,002	0,026	-	0,043	0,037

Den Tabellen ist zu entnehmen, daß lediglich die PA-Faser zur Anreicherung *aller* hier untersuchten Verbindungen geeignet ist. Daher wurden die weiteren Experimente mit diesem Fasertyp durchgeführt, obwohl auch mit den anderen untersuchten Fasermaterialien oft niedrige Bestimmungsgrenzen erzielt werden konnten.

Der massenselektive Detektor eignet sich besonders zur Detektion der Verbindungen aus Gruppe 2, da es mit diesem Detektor möglich ist, alle Substanzen in einem Analysengang nachzuweisen. Bei Verwendung von ECD oder PND-Detektoren müßten alle Versuche wiederholt werden, um sämtliche Stoffe zu erfassen. Außerdem ist es mit Hilfe eines MS-Detektors möglich, unzureichend getrennte Verbindungen – wie beispielsweise Alachlor und Ametryn – durch Ausblenden unerwünschter Masse/Ladungsverhältnisse getrennt auszuwerten.

Linearität:

Die Linearität des Verfahrens wurde mit Lösungen ermittelt, welche die untersuchten Verbindungen in fünf unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 0,05 und 2 µg/l enthielten. Bei jeder Konzentration wurden jeweils drei Extraktionen durchgeführt. Aus der folgenden Tabelle 24, in der die berechneten Korrelationskoeffizienten aufgelistet werden, geht hervor, daß alle Verbindungen der Gruppe 2 im gewählten Konzentrationsbereich ein lineares Verhalten zeigen.

Tabelle 24: Korrelationskoeffizienten (r) nach Bestimmung der Linearität bei der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion (Konzentrationsbereich 0,05 - 2 µg/l).  
Die Meßbedingungen finden sich in Kapitel 6.3.2.3 auf Seite 154.

Verbindung	Korrelationskoeffizient (r) (0,05 - 2 µg/l, 5 Niveaus)	Verbindung	Korrelationskoeffizient (r) (0,05 - 2 µg/l, 5 Niveaus)
Dichlobenil	0,9987	Alachlor	0,9991
Desisopropylatrazin *)	0,9942	Ametryn	0,9994
Desethylatrazin	0,9989	Metolachlor	0,9992
Desethylterbutylazin	0,9983	Parathion-ethyl	0,9964
Simazin	0,9994	Metazachlor	0,9966
Atrazin	0,9993	Chlorfenvinphos	0,9996
Propazin	0,9992	α-Endosulfan	0,9972
Lindan	0,9994	β-Endosulfan	0,9968
Terbutylazin	0,9996	Azinphos-ethyl	0,9936
Parathion-methyl	0,9981		

\*) Beim Desisopropylatrazin wurde die Linearität im Konzentrationsbereich von 0,2 - 2 µg/l unter Verwendung von vier Konzentrationsniveaus überprüft

### Reproduzierbarkeit:

Zur Bestimmung der Präzision wurden zehn Wiederholmessungen durchgeführt. Die Konzentration der einzelnen Komponenten in der Wasserprobe betrug 0,05 µg/l. Weitere Untersuchungsbedingungen sind Kapitel 6.3.2.3 (Seite 154) zu entnehmen.

Tabelle 25: Relative Standardabweichungen der Analyse von Verbindungen der Gruppe 2 nach gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion (Angaben in %, n = 10).  
Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.2.3 auf Seite 154 aufgeführt.

Verbindung	RSA [%], n = 10	Verbindung	RSA [%], n = 10
Dichlobenil	11,4	Alachlor	8,0
Desisopropylatrazin <sup>*)</sup>	5,8	Ametryn	7,9
Desethylatrazin <sup>*)</sup>	11,7	Metolachlor	8,5
Desethylterbutylazin	7,6	Parathion-ethyl	13,0
Simazin	7,6	Metazachlor	13,3
Atrazin	4,9	Chlorfenvinphos	15,5
Propazin	5,2	α-Endosulfan	25,6
Lindan	5,0	β-Endosulfan	22,0
Terbutylazin	9,8	Azinphos-ethyl	16,6
Parathion-methyl	14,8		

<sup>\*)</sup> Bei diesen Verbindungen betrug die Konzentration 0,5 µg/l

Es zeigte sich, daß sich die Triazine reproduzierbar analysieren ließen. Etwas größer sind die mittleren Standardabweichungen bei den Chlorpestiziden und den Organophosphorsäureestern, wobei allerdings keine eindeutige Tendenz zu beobachten ist.

### Anreicherungsraten:

Die Extraktion mittels SPME zur Bestimmung der Anreicherungsraten erfolgte aus einer wäßrigen Lösung, in der die Verbindungen der Gruppe 2 in einer Konzentration von 0,5 µg/l enthalten waren. Die Konzentration der Stoffe in der zur Berechnung der Anreicherungsraten erforderlichen Standardflüssiginjektion betrug etwa 640 µg/l.

Tabelle 26: Anreicherungsraten von Verbindungen der Gruppe 2 nach Extraktionen mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektivem Detektor (Angaben in %).  
Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.2.3 auf Seite 154 aufgeführt.

Verbindung	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 8 \text{ ml}$	Verbindung	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 8 \text{ ml}$
Dichlobenil	13,63	Alachlor	12,80
Desisopropylatrazin	0,46	Ametryn	11,97
Desethylatrazin	0,22	Metolachlor	12,07
Desethylterbutylazin	6,04	Parathion-ethyl	21,46
Simazin	4,94	Metazachlor	4,36
Atrazin	9,05	Chlorfenvinphos	22,79
Propazin	12,30	$\alpha$ -Endosulfan	20,51
Lindan	8,40	$\beta$ -Endosulfan	13,32
Terbutylazin	13,68	Azinphos-ethyl	54,33
Parathion-methyl	9,99		

Besonders auffällig sind die niedrigen Anreicherungsraten von unter 0,5 % bei beiden Abbauprodukten des Atrazins. Ein Vergleich dieser Werte mit der Anreicherungsrate des Atrazins (etwa 9 %) verdeutlicht die Abhängigkeit der Adsorptionseffizienz von der Molekülstruktur. Mit zunehmender Anzahl unpolarer Seitenketten erhöht sich auch die Neigung einer Substanz, an der SPME-Faser zu adsorbieren.

Bei den Untersuchungen zur Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels HPLC konnte gezeigt werden, daß es sich bei den Anreicherungsraten um konzentrationsunabhängige Werte handelt. Um festzustellen, ob dies auch für die Anwendung der Gaschromatographie zutrifft, wurden Anreicherungen mit Lösungen durchgeführt, welche die untersuchten Substanzen in fünf unterschiedlichen



Konzentrationen enthielten. Aus den Ergebnissen wurden daraufhin die Anreicherungsrate ermittelt und in Diagramm 9 grafisch dargestellt:

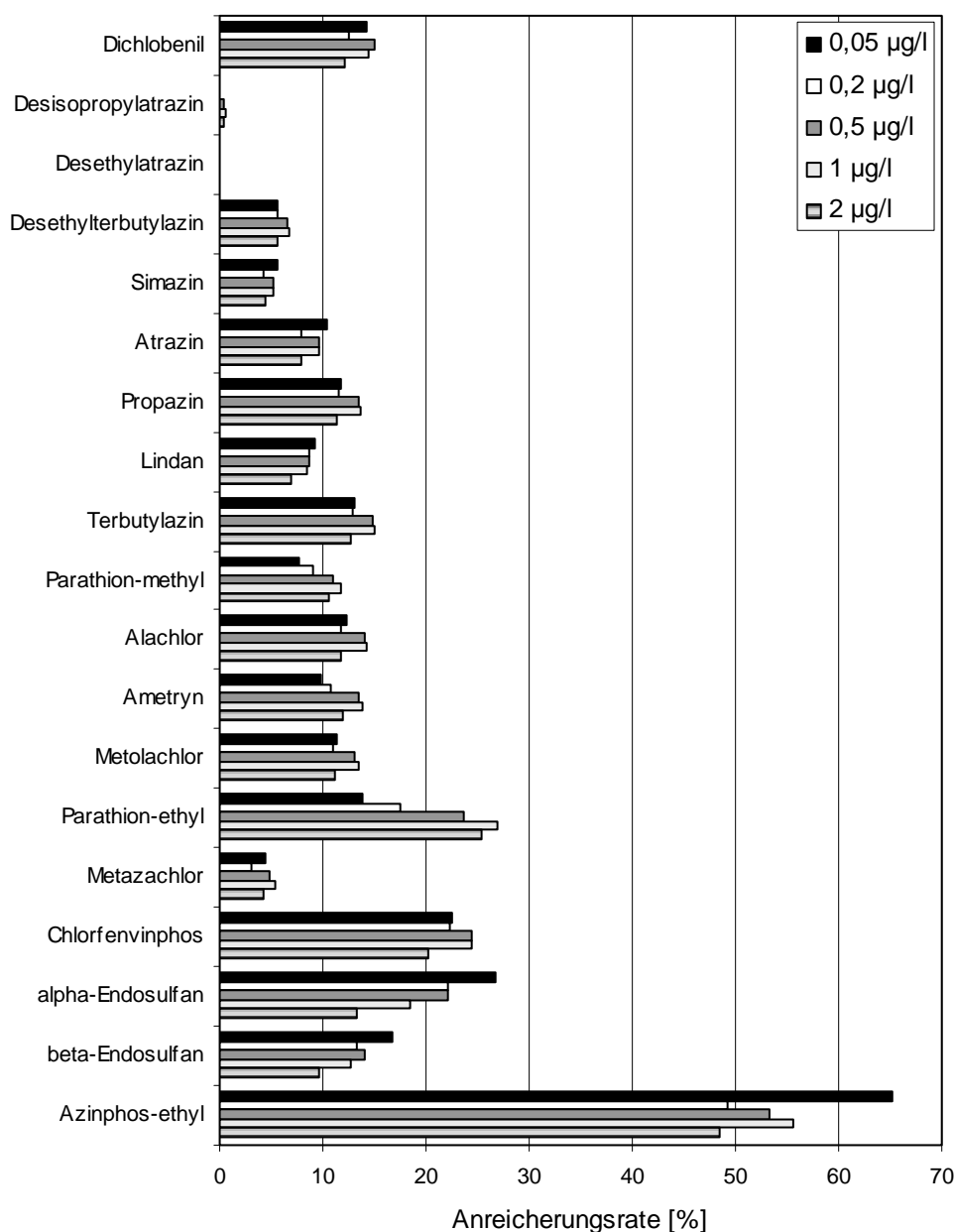


Diagramm 9: Anreicherungsrate von Verbindungen der Gruppe 2 in Abhängigkeit von der Konzentration in der Probelösung.  
Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.2.3 auf Seite 154 aufgeführt.

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die Anreicherungsrate auch bei Anwendung der Gaschromatographie unabhängig von der Analytkonzentration in der Probe sind. Eine Tendenz zugunsten höherer oder niedriger Konzentration läßt sich aus den Ergebnissen nicht ableiten.

Adsorptionszeitprofile:

Für die Verbindungen aus Gruppe 2 wurden zur Erstellung von Adsorptionszeitprofilen jeweils zwei Anreicherungen bei neun unterschiedlichen Adsorptionszeiten (10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 300 und 600 Minuten) durchgeführt. Tabelle 61 im Anhang (Seite 221) enthält die entsprechenden Diagramme.

Aus ihnen geht hervor, daß auch nach einer Anreicherungszeit von 10 Stunden die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts noch nicht erreicht wird. Mit der gewählten Anreicherungszeit von 60 Minuten sind jedoch ausreichend empfindliche Messungen möglich, eine Verlängerung der Adsorptionszeit erscheint daher nicht sinnvoll.

Die Experimente zur Anreicherung der Verbindungen aus Gruppe 2 mittels SPME haben ergeben, daß die PA-Faser besonders für die Extraktion aus der Wasserprobe geeignet ist. Nach 60minütiger Anreicherungszeit konnten für die meisten der 19 dieser Gruppe zugeordneten Substanzen Bestimmungsgrenzen erzielt werden, die zum Teil deutlich unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung liegen. Das entwickelte Analysenverfahren war im überprüften Konzentrationsbereich zwischen 0,05 und 2 µg/l linear und ermöglichte Messungen mit guter Präzision.

### 3.3 Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 3 mittels SPME

Zahlreiche leicht- bis mittelflüchtige PBSM-Wirkstoffe werden aufgrund ihrer niedrigen Siedepunkte oft mittels Headspace-Gaschromatographie analysiert. Zu diesen Wirkstoffen gehören auch die Verbindungen der Gruppe 3 aus der Reihe der Halogenkohlenwasserstoffe. Molekülstrukturen und EI-Massenspektren dieser Stoffe können Tabelle 63 (Seite 232) entnommen werden.

Die Anwendung der Headspace-Technik ist auch bei Extraktionen mittels SPME möglich. Dabei erfolgt die Adsorption flüchtiger Verbindungen in der Gasphase über der Wasserprobe. Der Vorteil der Headspace-SPME besteht darin, daß viele Matrixbestandteile nicht angereichert werden und daher weder den Extraktionsprozeß noch die anschließende Chromatographie beeinflussen.

Die Anpassung der chromatographischen Bedingungen erfolgte mit Hilfe von Flüssigstandards, welche die Verbindungen der Gruppe 3 in einer Konzentration von jeweils 5 mg/l, gelöst in n-Pentan, enthielten. Die für Untersuchungen mittels SPME eingesetzte Stammlösung enthielt die Substanzen in einer Konzentration von 10 mg/l, wobei Methanol als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Aus dieser Stammlösung wurden alle benötigten Lösungen hergestellt, die genauen Konzentrationen können Tabelle 64 (Seite 234) entnommen werden.

#### 3.3.1 Anpassung der chromatographischen Bedingungen

Um die drei Verbindungen gaschromatographisch trennen zu können, mußten insbesondere das EPC-Programm des Injektors (EPC = Electronic Pressure Control) und das Ofenprogramm des Gaschromatographen angepaßt werden. Mit einer Starttemperatur des Ofenprogramms von 37 °C und einem Trägergasdruck von 0,5 bar während der Chromatographie konnte eine ausreichende Trennung erreicht werden. Höhere Temperaturen und Drücke führten zur Peaküberlappung von cis- und trans-Dichlorpropen und machten eine Auswertung unmöglich, da beide das gleiche Fragmentierungsverhalten zeigen. Die weiteren Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.3 (Seite 155) zu entnehmen. Die folgende Tabelle 27 gibt Auskunft über die Retentionszeiten:

Tabelle 27: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen der Gruppe 3 (Angaben in Minuten). Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.3 (Seite 155) zu entnehmen.

Verbindung	Retentionszeit [min]	
	absolut	Differenz
1,2-Dichlorpropan	3,57	-
cis 1,3-Dichlorpropen	4,63	1,06
cis 1,3-Dichlorpropen	5,43	0,80

### 3.3.2 Optimierung der Bedingungen für die SPME

Zur Bestimmung der optimalen Bedingungen für die Festphasenmikroextraktion mußte zunächst der geeignete Fasertyp gefunden werden. Darüber hinaus wurde untersucht, inwieweit Anreicherungstemperatur und zugegebene Kochsalzmenge die Extraktion beeinflussen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln 3.3.2.1-3.3.2.3 beschrieben.

#### 3.3.2.1 Ermittlung des geeigneten Fasertyps

Um den zur Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 3 geeigneten Fasertyp zu bestimmen, wurden mit fünf unterschiedlichen Fasern (PA, PDMS100, CW/DVB, PDMS/DVB und Carboxen/PDMS) Anreicherungen aus einer wäßrigen Lösung durchgeführt, welche die zu untersuchenden Verbindungen in einer Konzentration von 10 µg/l enthielt. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.3 (Seite 155) zu entnehmen. Aus dem folgenden Diagramm 10 geht hervor, daß die Carboxen/PDMS-Faser besonders gut für die Anreicherung der untersuchten Halogenkohlenwasserstoffe geeignet ist. Im Vergleich zur PA-, PDMS/DVB- und CW/DVB-Faser gelang die Extraktion mit Hilfe dieses Fasertyps um den Faktor 9 - 15 besser. Mit der PDMS100-Faser konnten die Verbindungen noch schlechter angereichert werden; hier wird der Unterschied zur Carboxen/PDMS-Faser noch deutlicher.

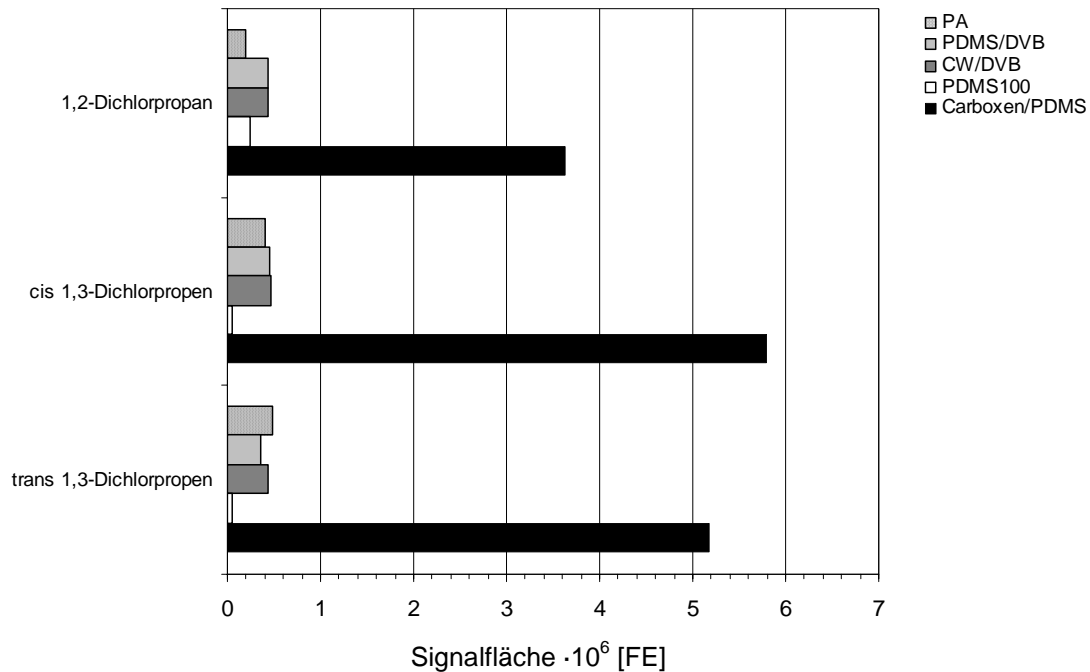


Diagramm 10: Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 3 aus einer wäßrigen Lösung mit einem PBSM-Gehalt von 10 µg/l unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasertypen.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.3 (Seite 155) zu entnehmen.

### 3.3.2.2 Einfluß der Anreicherungstemperatur

Bei der klassischen Headspace-Technik werden die Proben in der Regel höheren Temperaturen (z.B. 60 °C) ausgesetzt, um die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts von Analyten zwischen Probe und Gasphase zu beschleunigen. Bei Anwendung der Headspace-SPME sollte die Anreicherungstemperatur dagegen möglichst niedrig gehalten werden, da die Adsorption von Analyten an der SPME-Faser einen exothermen Prozeß darstellt. Je höher die Umgebungstemperatur während der Adsorptionsphase ist, desto schlechter werden die Analyten an der Faser adsorbiert.

Um die optimale Anreicherungstemperatur zu ermitteln, wurden Anreicherungen bei sechs unterschiedlichen Temperaturen (30, 40, 50, 60, 70 und 80 °C) durchgeführt, wobei die Anreicherungszeit konstant gehalten wurde (40 Minuten). Die weiteren Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.3 (Seite 155) zu entnehmen. Das folgende Diagramm 11 zeigt die Abhängigkeit der Adsorptionsleistung von der Anreicherungstemperatur:

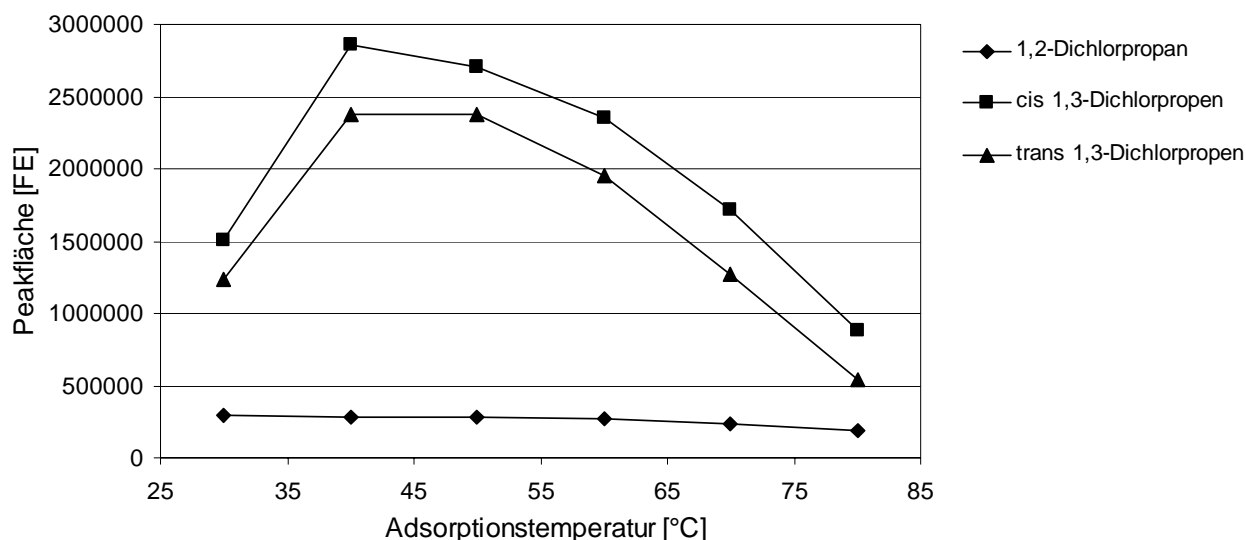


Diagramm 11: Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 3 aus einer wässrigen Lösung mit einem PBSM-Gehalt von 10 µg/l unter Berücksichtigung unterschiedlicher Anreicherungstemperaturen. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.3 (Seite 155) zu entnehmen.

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die Anreicherung von 1,2-Dichlorpropan nahezu unabhängig von der Adsorptionstemperatur ist. Für cis- und trans-1,3-Dichlorpropan liefert die Anreicherungstemperatur von 40 °C die größten Peakflächen. Oberhalb von 50 °C gehen die adsorbierten Mengen bereits erkennbar zurück, während sie bei 30 °C nur ca. 50 % des Optimums erreichen.

Eine Temperatur von 40 °C ist somit für alle drei Verbindungen der Gruppe 3 geeignet und wurde für alle weiteren Untersuchungen mittels SPME gewählt.

### 3.3.2.3 Einfluß der zugegebenen Kochsalzmenge

Erfolgt die Extraktion direkt aus der Wasserprobe, so läßt sich die Adsorptionseffizienz durch Erhöhung der Ionenstärke deutlich verbessern. Dies geschieht im allgemeinen durch Zugabe einer bestimmten Menge Kochsalz. Auch bei Anwendung der Headspace-Technik kann die Zugabe von Salz von Vorteil sein, da hierdurch bei vielen Analyten die Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase erhöht werden kann. Da es sich hierbei jedoch um einen substanzspezifischen Effekt handelt, sollte in einer weiteren Versuchsreihe untersucht werden, inwieweit die Zugabe von Kochsalz bei der Untersuchung von Verbindungen aus Gruppe 3 erforderlich ist.

Bei der Hälfte der für diese Untersuchungen verwendeten Proben wurde kein Kochsalz zugegeben, während allen weiteren Probengläschen 1,5 g Kochsalz zugesetzt wurden. Weitere Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.3 (Seite 155) zu entnehmen.

Bei den Versuchen hat sich gezeigt, daß die Zugabe von Kochsalz keinen Einfluß auf die Adsorptionseffizienz hat. Die beobachteten Unterschiede lagen innerhalb der analytischen Streubreite. Daher wurde bei weiteren Versuchen auf die Zugabe von Kochsalz verzichtet.

### 3.3.3 Statistische Parameter

In weiteren Experimenten wurde das entwickelte Analysenverfahren validiert. Dabei wurden Bestimmungsgrenzen, Reproduzierbarkeiten, Linearitäten sowie Anreicherungsraten für alle Verbindungen der Gruppe 3 ermittelt. Anschließend wurden darüber hinaus die Adsorptionszeitprofile erstellt. Die Berechnung der statistischen Parameter wird in Kapitel 6.7 (Seite 171) beschrieben. Die Meßbedingungen sämtlicher Validierungsexperimente sind Kapitel 6.3.3 (Seite 155) zu entnehmen. Tabelle 67 (Seite 237) enthält eine Zusammenfassung der statistischen Parameter.

Zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen wurde mit einer Lösung gearbeitet, welche die untersuchten Verbindungen in einer Konzentration von 0,05 µg/l enthielt. Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten zur Beurteilung der Linearität des Verfahrens erfolgte aus einer 5-Punkt-Kalibrierung in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,05 und 2 µg/l. Dabei wurden jeweils zwei Extraktionen bei jeder Konzentration durchgeführt.

Die Präzision des Verfahrens wurde anhand von zehn Wiederholmessungen überprüft. Hierzu und zur Bestimmung der Anreicherungsraten wurden Lösungen eingesetzt, in der die Konzentration je Einzelkomponente 0,5 µg/l betrug. Die zur Bestimmung der Anreicherungsraten erforderliche Standardflüssiginjektion erfolgte mit einer Lösung, welche die Einzelkomponenten in einer Konzentration von 1 mg/l, gelöst in n-Pentan, enthielt.

Die beiden folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Validierungsexperimente:

Tabelle 28: Bestimmungsgrenzen (BG in  $\mu\text{g/l}$ ,  $S/N = 3$ ) und Korrelationskoeffizienten ( $r$ ) nach Bestimmung der Linearität (Konzentrationsbereich 0,05 - 2  $\mu\text{g/l}$ ) bei der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 3 mittels Headspace-SPME.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.3 (Seite 155) zu entnehmen.

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG), [ $\mu\text{g/l}$ ], $S/N = 3$	Korrelationskoeffizient ( $r$ ) (0,05 - 2 $\mu\text{g/l}$ , 5 Niveaus)
1,2-Dichlorpropan	0,049	1,0000
cis 1,3-Dichlorpropen	0,026	0,9992
trans 1,3-Dichlorpropen	0,023	0,9985

Tabelle 29: Relative Standardabweichungen ( $n = 10$ ) und Anreicherungsraten bei der Untersuchung von Verbindungen der Gruppe 3 mittels Headspace-SPME (Angaben in %).  
Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.3 (Seite 155) aufgeführt.

Verbindung	RSA [%], $n = 10$	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 5 \text{ ml}$
1,2-Dichlorpropan	3,41	21,29
cis 1,3-Dichlorpropen	7,10	27,94
trans 1,3-Dichlorpropen	7,58	26,39

Für die untersuchten Halogenkohlenwasserstoffe konnten Bestimmungsgrenzen unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung erzielt werden. Die entsprechenden Werte liegen zwischen 0,02 und 0,05  $\mu\text{g/l}$ . Die in den Tabellen aufgeführten Korrelationskoeffizienten ( $r > 0,998$ ) und relativen Standardabweichungen ( $\text{RSA} < 7,6 \%$ ) belegen die gute Präzision und Linearität des entwickelten Analysenverfahrens. Die ermittelten Anreicherungsraten liegen zwischen 21 und 28 %.



Adsorptionszeitprofile:

Zur Erstellung von Adsorptionszeitprofilen der Verbindungen aus Gruppe 3 wurden jeweils zwei Anreicherungen bei zwölf unterschiedlichen Adsorptionszeiten (2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 90, 120 und 180 Minuten) durchgeführt. Tabelle 66 im Anhang (Seite 235) enthält die entsprechenden Diagramme.

Das Adsorptionsgleichgewicht wird für cis- und trans 1,3-Dichlorpropen bereits nach 40 Minuten erreicht. Eine Verlängerung der Anreicherungszeit führt auch beim 1,2-Dichlorpropan nur zu einer minimalen Steigerung der Peakflächen und ist demzufolge nicht gerechtfertigt. Außerdem führen die Messungen bei einer Adsorptionszeit von 40 Minuten zu hinreichend niedrigen Bestimmungsgrenzen.

### 3.4 Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 4 mittels SPME

Aufgrund ihrer hohen Polarität und damit verbundenen hohen Siedepunkte können zahlreiche PBSM-Wirkstoffe erst im Anschluß an eine Derivatisierung gaschromatographisch analysiert werden. Dazu wird der Siedepunkt dieser Stoffe mit Hilfe geeigneter Derivatisierungsreagenzien herabgesetzt. Zu den auf diese Weise analysierbaren Wirkstoffen zählen neben den Carbonsäurederivaten auch die Wirkstoffe Aldicarb, Bentazon, CL 9673, Dikegulac, Diaceton-L-Sorbose und Pyridat, die in der Gruppe 4 zusammengefaßt wurden (siehe Tabelle 1, Seite 13). Die Molekülstrukturen dieser Wirkstoffe können Tabelle 68 (Seite 238) entnommen werden.

Aufgrund ihrer saurer Eigenschaften wurden die untersuchten polaren Arzneimittelrückstände und Phenylsulfonamide ebenfalls der Gruppe 4 zugeordnet. Die Tabellen 78 und 83 (Seiten 267 und 279) enthalten die entsprechenden Molekülstrukturen.

Im Gegensatz zu besonders polaren Verbindungen wie beispielsweise Glyphosat oder Amitrol (siehe Kapitel 3.5 auf Seite 114), bei denen eine Derivatisierung in der Wasserprobe erforderlich ist, können die Verbindungen der Gruppe 4 auch ohne vorherige Derivatisierung angereichert werden. Dies ist jedoch nur bei niedrigen pH-Werten (z.B. pH 2) möglich, denn dann liegen die sauren Verbindungen im undissoziierten Zustand vor, was ihren unpolaren Charakter und damit auch ihre Neigung verstärkt, an einer SPME-Faser zu adsorbieren. Die Derivatisierung findet daraufhin entweder direkt auf der Faser oder aber im Injektor des Gaschromatographen statt. Die Ergebnisse der Experimente werden in den folgenden Kapiteln 3.4.1 - 3.4.5 beschrieben.

### 3.4.1 Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon

Neben dem Bentazon (3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid) wurden folgende Phenoxyalkancarbonsäuren mittels Festphasenmikroextraktion untersucht:

- (±)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propansäure (Mecoprop, MCPP)
- 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure (MCPA)
- (±)-2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propansäure (Dichlorprop)
- 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D)
- (±)-2-(2,4,5-Trichlor)-phenoxypropansäure (Fenoprop)
- 4-(4-Chlor-2-methyl)-phenoxyessigsäure (MCPB)
- (2,4,5-Trichlor)-phenoxyessigsäure (2,4,5-T)
- 4-(2,4-Dichlor)-phenoxybutansäure (2,4-DB)

Die Anpassung der chromatographischen Bedingungen erfolgte mittels Flüssiginjektionen einer Lösung, welche die neun untersuchten Verbindungen in methylierter Form und einer Konzentration von 1 mg/l enthielt. Als Lösungsmittel wurde Ethylacetat verwendet. Tabelle 30 enthält die Retentionszeiten der einzelnen Methylderivate. Weitere Untersuchungsbedingungen sind dem Kapitel 6.3.4.1 (Seite 156) zu entnehmen.

Tabelle 30: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten von den untersuchten Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon (Angaben in Minuten). Die genauen Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.4.1 (Seite 156) zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Retentionszeit [min]	
		Absolut	Differenz
MCPP	Methylester	9,08	-
MCPA	Methylester	9,72	0,64
Dichlorprop	Methylester	10,18	0,46
2,4-D	Methylester	10,93	0,75
Fenoprop	Methylester	12,00	1,07
MCPB	Methylester	12,45	0,45
2,4,5-T	Methylester	12,85	0,40
2,4-DB	Methylester	13,53	0,68
Bentazon	N-Methylbentazon	14,88	1,35

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, daß sich die Polyacrylatfaser besonders gut zur Anreicherung dieser Stoffe eignet. Nach der Extraktion der Analyten bei einem pH-Wert von 2 erfolgte die Methylierung mit Diazomethan direkt auf der Faser oder mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) im Injektor des Gaschromatographen. Beide Verfahren werden im Kapitel 6.1.4.1 (Seite 136) beschrieben.

Die Validierung der entwickelten Analysenverfahren erfolgte jeweils mit wäßrigen Lösungen, in denen die untersuchten Verbindungen in Konzentrationen zwischen 0,2 und 2 µg/l enthalten waren. Dabei wurden jeweils Bestimmungsgrenzen, Reproduzierbarkeit, Linearität und Anreicherungsraten ermittelt. Die zur Bestimmung der Anreicherungsraten erforderliche Flüssiginjektion erfolgte mit einer Lösung, welche die Komponenten in einer Konzentration von 1 mg/l enthielt. Eine Übersicht über die genauen Konzentrationen aller verwendeten Lösungen enthält Tabelle 70 (Seite 254).

Adsorptionszeitprofile für die untersuchten Verbindungen wurden mit dem Diazomethan-Derivatisierungsverfahren erstellt. Die entsprechenden Diagramme enthält Tabelle 72 (Seite 256).

#### 3.4.1.1 Derivatisierung mit Diazomethan

Das gasförmige Diazomethan entsteht, wenn eine etherische Lösung von N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid (Diazald) mit alkoholischer Kalilauge versetzt wird. Es wird an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, daß Diazomethan im gasförmigen Zustand hochexplosiv ist und deshalb mit äußerster Vorsicht vorgegangen werden muß.

Bei den Phenoxyalkancarbonsäuren erfolgt die Derivatisierung mit Diazomethan am aciden Wasserstoffatom der Carboxylgruppe –COOH [33]. Die Umsetzung erfolgt dabei nach folgendem Schema:

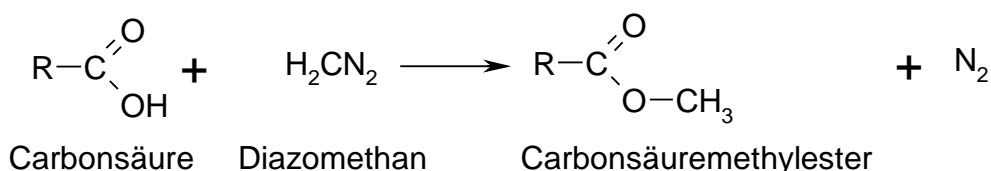


Abbildung 9: Reaktionsschema der Methylierung von Carbonsäuren mit Diazomethan.

Für die Derivatisierung mit Diazomethan mittels Festphasenmikroextraktion wurde in der Literatur eine Methode beschrieben [34], deren entscheidender Nachteil jedoch der überdimensionierte Maßstab des Reaktionsgefäßes ist, in dem das Diazomethan generiert wird. Damit verbunden sind ein stark erhöhter Reagenzienverbrauch, ein höherer Aufwand beim Reinigen des Derivatisierungsgefäßes, größere Abfallmengen und vor allem eine fehlende Automatisierbarkeit. Hinzu kommen größere Vorsichtsmaßnahmen, die aufgrund der erhöhten Gefahr einer Explosion getroffen werden müssen. Die genannten Nachteile lassen sich jedoch elegant durch den Einsatz eines „Mikroreaktors“ vermeiden (siehe Abbildung 10).

Für jede Derivatisierung wird hierzu ein 2 ml Vial mit einem 200 µl Mikroeinsatz bestückt und dieser mit ca. 3 mg (Spatelspitze) Diazald befüllt. Das Glas wird mit einem Septum verschlossen und kann in dieser Form bei +4°C gelagert werden. Die folgende Abbildung zeigt die einzelnen Derivatisierungsschritte:

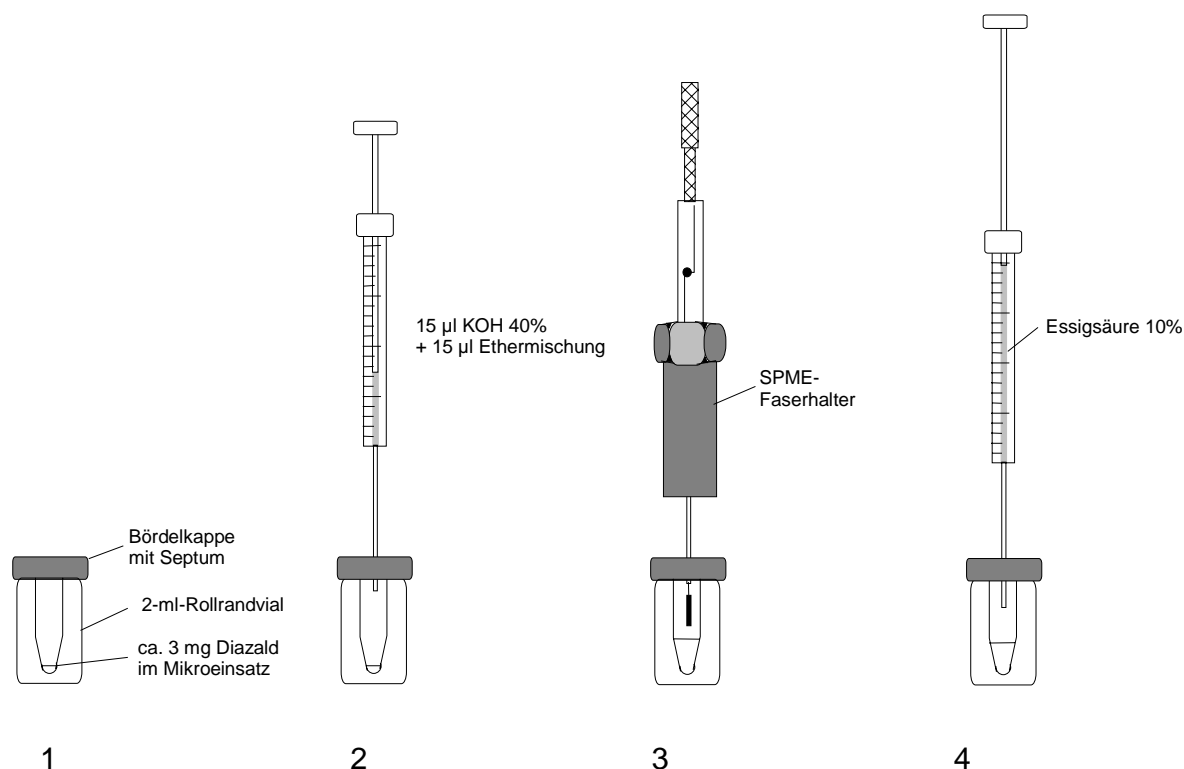


Abbildung 10: Manuelle On-Fiber-Methylierung im Mikromaßstab mit Diazomethan.

1. mit Diazald gefülltes, lagerfähiges Vial
2. Zugabe von KOH und Ethermischung
3. Derivatisierung direkt an der SPME-Faser
4. Zugabe von Essigsäure zur Beseitigung von überschüssigem Diazomethan

Unmittelbar vor der Derivatisierung werden durch das Septum 15 µl 40%ige Kalilauge und 15 µl einer Mischung von Diethylether mit Diethylenglykolmonoethylether im Mischungsverhältnis 1:1 zugegeben, woraufhin die Bildung von Diazomethan einsetzt. Die Faser kann dann dem Gasraum über der Lösung ausgesetzt werden und verbleibt dort für 10 min. Anschließend wird die Faser entnommen und sofort in den GC-Injektor eingeführt. Zur Beseitigung des überschüssigen Diazomethans werden nach Entfernen der Faser 100 µl 10%ige Essigsäure in das Vial gegeben.

Da für jede Probe ein eigenes Derivatisierungsgefäß benutzt wird, entfällt eine zeitraubende Reinigung zwischen zwei Derivatisierungen. Zudem wird so die Gefahr einer Kontamination der SPME-Faser durch wiederholtes Einstechen in das Septum vermieden.

Tabelle 31 enthält die Validierungsergebnisse der Experimente mit Diazomethan. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.4.1 (Seite 156) zu entnehmen.

Tabelle 31: Validierungskenndaten der Bestimmung von einigen Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon nach Derivatisierung mit Diazomethan im 2 ml Glasvial mit Mikroeinsatz.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.4.1 auf Seite 156 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/l], S/N = 3	Korrelationskoeffizient (r) (0,2 - 2 µg/l, 5 Niveaus)
MCPP	Methylester	0,025	0,9852
MCPA	Methylester	0,065	0,9469
Dichlorprop	Methylester	0,025	0,9958
2,4-D	Methylester	0,100	0,9969
Fenoprop	Methylester	0,035	0,9978
MCPB	Methylester	0,065	0,9751
2,4,5-T	Methylester	0,050	0,9999
2,4-DB	Methylester	0,100	0,9842
Bentazon	N-Methylbentazon	0,020	0,9968

Tabelle 31: Validierungskennndaten der Bestimmung von einigen Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon nach Derivatisierung mit Diazomethan im 2 ml Glasvial mit Mikroeinsatz **(Fortsetzung)**.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.4.1 auf Seite 156 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 10 \text{ ml}$
MCPP	Methylester	4,9	6,7
MCPA	Methylester	1,5	3,2
Dichlorprop	Methylester	1,2	7,8
2,4-D	Methylester	6,6	2,6
Fenoprop	Methylester	6,5	5,8
MCPB	Methylester	25,8	6,6
2,4,5-T	Methylester	11,1	2,4
2,4-DB	Methylester	11,1	5,8
Bentazon	N-Methylbentazon	7,8	4,6

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß mittels SPME reproduzierbare und empfindliche Bestimmungen der Phenoxyalkancarbonsäuren sowie von Bentazon möglich sind. Während bei allen Verbindungen Bestimmungsgrenzen zwischen 0,02 und 0,1 µg/l erzielt werden konnten, liegen die relativen Standardabweichungen bei durchschnittlich 8,5 %. Die Korrelationskoeffizienten nach Bestimmung der Linearität weisen meist Werte von  $r > 0,98$  auf. Die Anreicherungsraten liegen zwischen 2,4 und 7,8 %.

Zusammenfassend werden die Vorteile der Derivatisierung mit Diazomethan im Mikromaßstab nochmals aufgelistet:

1. kleines Derivatisierungsvolumen,
2. geringer Reagenzienbedarf,
3. geringe Abfallmengen,
4. keine Explosionsgefahr,
5. Möglichkeit einer Automatisierung.

### 3.4.1.2 Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH)

im Injektor des Gaschromatographen

Die Derivatisierung mit TMSH kann direkt im heißen Injektor eines Gaschromatographen stattfinden. Dazu wird die injektionsfertige Analytlösung mit einer methanolischen Lösung von TMSH gemischt und injiziert [35]. Ferner ist es möglich, TMSH im kalten Injektor vorzulegen, wobei die eigentliche Derivatisierungsreaktion nach Zugabe der Analytlösung während der Temperaturerhöhung des Injektors geschieht. Abbildung 11 zeigt das Reaktionsschema bei der Derivatisierung von Carbonsäuren mit TMSH:

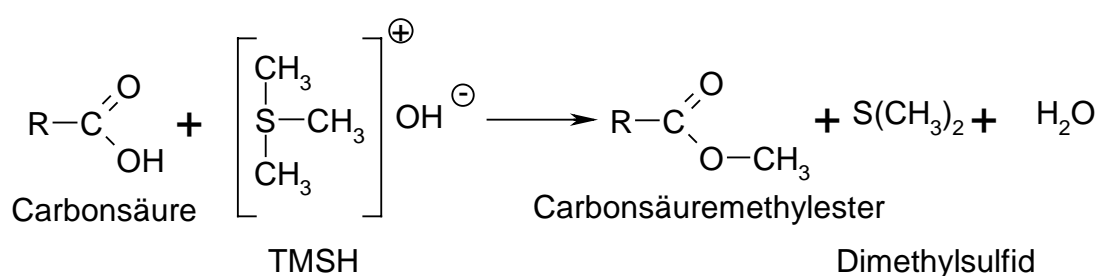


Abbildung 11: Reaktionsschema der Methylierung von Carbonsäuren mit TMSH.

Von Bedeutung ist hier die Verwendung eines mit silanisierter Glaswolle gefüllten Glasverdampferöhrchens (Liner) für die Gaschromatographie. Während der Aufheizphase des Injektors verdampft das Lösungsmittel (hier Methanol), TMSH kristallisiert auf der Glaswolle aus und steht für die Derivatisierung zu Verfügung. Ein weiterer Vorteil eines mit Glaswolle gefüllten Liners besteht darin, daß sowohl überschüssiges TMSH als auch Teile der angereicherten Probenmatrix zurückgehalten werden und somit eine stärkere Belastung der Trennsäule vermieden werden kann.

Nach dem Vorlegen des TMSH im Injektor kann auch die mit Analyten beladene SPME-Faser in den Injektor plaziert werden. Während der Aufheizphase desorbieren die angereicherten Stoffe von der Faser und werden direkt zu ihren Methyl-Derivaten umgesetzt.

Neben einer denkbaren Automatisierungsmöglichkeit besitzt diese Derivatisierungsmethode gegenüber der oben beschriebenen Methode mit Diazomethan zusätzliche Vorteile. So entfallen die Gefahren im Umgang mit Diazomethan und es entstehen keine zu entsorgenden Abfälle.



Tabelle 32 enthält die Validierungsergebnisse der Untersuchungen, bei denen das TMSH im Injektor des Gaschromatographen vorgelegt wurde. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.4.2 (Seite 157) zu entnehmen.

Tabelle 32: Validierungskennndaten der Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon nach Derivatisierung mit TMSH im Injektor des Gaschromatographen.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.4.2 auf Seite 157 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/l], S/N = 3	Korrelationskoeffizient (r) (0,2 - 2 µg/l, 5 Niveaus)
MCPP	Methylester	0,050	0,9966
MCPA	Methylester	0,080	0,9798
Dichlorprop	Methylester	0,015	0,9923
2,4-D	Methylester	0,100	0,9818
Fenoprop	Methylester	0,100	0,9518
MCPB	Methylester	0,080	0,9875
2,4,5-T	Methylester	0,100	0,9950
2,4-DB	Methylester	0,050	0,9764
Bentazon	N-Methylbentazon	0,080	0,9878

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 10 \text{ ml}$
MCPP	Methylester	9,9	4,9
MCPA	Methylester	16,0	2,3
Dichlorprop	Methylester	22,6	4,8
2,4-D	Methylester	3,6	1,2
Fenoprop	Methylester	14,2	4,4
MCPB	Methylester	28,0	7,2
2,4,5-T	Methylester	6,6	2,1
2,4-DB	Methylester	8,9	6,9
Bentazon	N-Methylbentazon	25,0	8,0

Aus der Tabelle geht hervor, daß mit TMSH als Derivatisierungsreagenz ähnlich gute Ergebnisse wie zuvor mit Diazomethan erzielt werden konnten. Auch hier liegen die Bestimmungsgrenzen zwischen 0,015 und 0,1 µg/l. Die höheren relativen Standard-

abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß die Zeit zwischen Injektion der TMSH-Lösung und Einführen der SPME-Faser in den Injektor im manuellen Betrieb nicht 100%ig konstant gehalten werden kann. Erfolgt die Injektion von Faser und Derivatisierungsreagenz automatisch, werden meist bessere Werte erhalten (siehe Tabelle 33 auf Seite 96). Korrelationskoeffizienten und Anreicherungsraten sind ebenfalls mit denen der Diazomethanversuche vergleichbar.

#### Aufnahme des TMSH mit der SPME-Faser:

Um eine Automatisierung mit geringerem technischen Aufwand durchführen zu können, kann das zuvor beschriebene Verfahren modifiziert werden. Das Derivatisierungsreagenz wird nicht mit einer separaten Mikroliterspritze, sondern mit der Faserführung der SPME-Faser aufgesogen.

Beim Einziehen der Faser entsteht ein Hohlraum an der Spitze der Faserführung. Wird diese in die Derivatisierungslösung eingetaucht, so wird durch Kapillarkräfte ein geringes Volumen der Lösung eingesogen. Durch Bestimmung der Gewichts Differenz einer Fasernadel vor und nach Eintauchen in Methanol wurde das aufgenommene Volumen auf ca. 0,2 µl berechnet. Dieses Volumen läßt sich erhöhen, wenn die Faser vor dem Eintauchen in eine nahezu bündig mit der Nadel abschließende Position geschoben wird und während des Eintauchens vollständig zurückgezogen wird (siehe Abbildung 12b und c). Das hierdurch eingesogene Flüssigkeitsvolumen beträgt ca. 0,8 µl. Wichtig bei diesem Verfahren ist, daß die Faser selbst nicht in die Derivatisierungslösung eintaucht, da andernfalls eine unerwünschte Desorption nicht ausgeschlossen werden kann. Abbildung 12 zeigt die einzelnen Schritte bei der Derivatisierung im Injektor des Gaschromatographen nach dem Aufziehen der TMSH-Lösung mit der SPME-Faser.

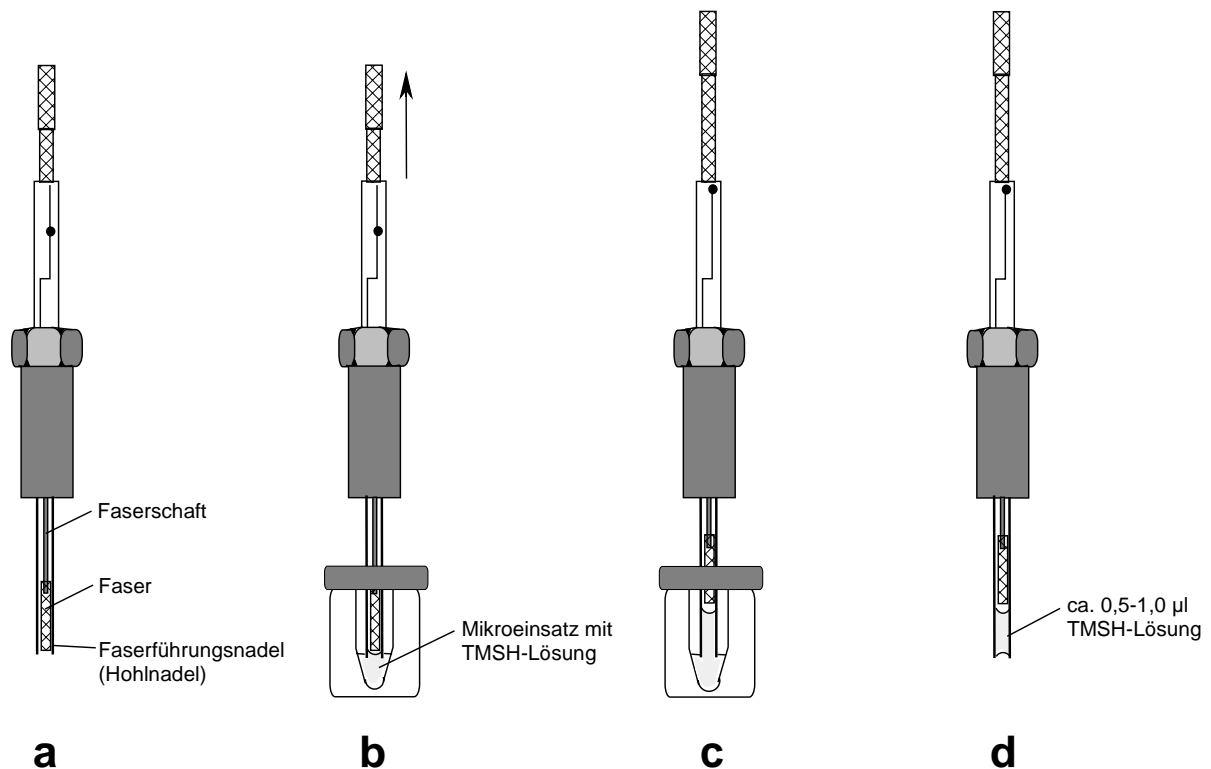


Abbildung 12: Derivatisierung im Injektor des Gaschromatographen nach dem Aufziehen der TMSH-Lösung mit der SPME-Faser.

- Faser mit den angereicherten Analyten wurde in eine nahezu bündige Position mit der Nadel gebracht
- Die Spitze der Nadel wird mit der Oberfläche der TMSH-Lösung in Kontakt gebracht
- Durch Aufziehen der Faser werden etwa 0,5 – 1,0 µl TMSH-Lösung aufgezogen
- Die Faser wird daraufhin in den Injektor des Gaschromatographen eingeführt und die Messung gestartet

Tabelle 33 enthält Validierungskennndaten des alternativen Derivatisierungsverfahrens. Ermittelt wurden dabei relative Standardabweichung, Bestimmungsgrenzen und Anreicherungsraten. Die Meßbedingungen können Kapitel 6.3.4.2 (Seite 157) entnommen werden.

Tabelle 33: Validierungskennndaten der Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon durch Derivatisierung mit TMSH nach Aufziehen der TMSH-Lösung in die Faserführung.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.4.2 auf Seite 157 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/l], S/N = 3	RSA [%], n = 3
MCPP	Methylester	0,150	4,8
MCPA	Methylester	0,200	7,6
Dichlorprop	Methylester	0,050	5,7
2,4-D	Methylester	0,200	15,2
Fenoprop	Methylester	0,100	8,1
MCPB	Methylester	0,100	16,5
2,4,5-T	Methylester	0,200	30,6
2,4-DB	Methylester	0,250	31,8
Bentazon	N-Methylbentazon	0,150	4,0

Verbindung	nachgewiesen als	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 10 \text{ ml}$
MCPP	Methylester	4,6
MCPA	Methylester	2,2
Dichlorprop	Methylester	5,1
2,4-D	Methylester	1,8
Fenoprop	Methylester	5,3
MCPB	Methylester	6,7
2,4,5-T	Methylester	2,5
2,4-DB	Methylester	4,1
Bentazon	N-Methylbentazon	2,7

Ein Vergleich der beiden Derivatisierungsverfahren mit TMSH zeigt, daß die Vorlage von 0,8 µl an methanolischer TMSH-Lösung ausreicht, um die gewünschte Methylierung zu erreichen. Größere Volumina an TMSH-Lösung führen zu keiner Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit und sollten daher nach Möglichkeit vermieden werden, um keine Störungen der Chromatographie zu erhalten. Wie bereits bei den Erläuterungen zu Tabelle 32 (Seite 93) beschrieben, wurden durch Aufziehen der TMSH-Lösung mit der SPME-Faser bei den meisten Verbindungen reproduzierbarere Messungen möglich. Die Bestimmungsgrenzen liegen zwischen 0,05 und 0,25 µg/l, die Anreicherungsraten weisen Werte zwischen 1,8 und 6,7 % auf.

### 3.4.2 Halogenalkancarbonsäuren

Aus der Gruppe der Halogenalkancarbonsäuren wurden die PBSM-Wirkstoffe Dalapon und Trichloressigsäure (TCA) mittels SPME untersucht. In Analogie zu den Phenoxyalkancarbonsäuren ist auch bei diesen Substanzen die Anreicherung aufgrund ihrer hohen Polarität nur bei niedrigen pH-Werten möglich. Darüber hinaus ist vor der gaschromatographischen Analyse eine Derivatisierung erforderlich.

Beide Verbindungen besitzen 2 Chloratome in ihrer Molekülstruktur und weisen daher eine hohe Elektronenaffinität auf. Für diese Substanzen wurde als selektiver und empfindlicher Detektor der Elektronen-Einfang-Detektor (ECD) eingesetzt. Die Molekülstrukturen der untersuchten Halogenalkancarbonsäuren können Tabelle 69 (Seite 253) entnommen werden.

Aus einer Stammlösung, welche die untersuchten Verbindungen in einer Konzentration von etwa 200 mg/l enthielt, wurden die jeweils benötigten Verdünnungen hergestellt. Die genauen Konzentrationen der verwendeten Lösungen können Tabelle 70 (Seite 254) entnommen werden. Als Lösungsmittel wurde tert.-Butylmethylether eingesetzt. Für die Untersuchungen mittels SPME wurden aus den Standardmischungen wässrige Verdünnungen hergestellt.

#### 3.4.2.1 Anpassung der chromatographischen Bedingungen

Zur Anpassung der chromatographischen Bedingungen wurden Flüssiginjektionen mit einer Lösung durchgeführt, in der die Methylester von Dalapon und TCA in einer Konzentration von etwa 900 µg/l enthalten waren. Die Meßbedingen sind Kapitel 6.3.5 (Seite 158) zu entnehmen. Tabelle 34 gibt Auskunft über die Retentionszeiten der Methylderivate von Dalapon und TCA unter den gewählten Bedingungen:

Tabelle 34: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten der untersuchten Halogenalkancarbonsäuren.  
Die genauen Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.5 auf Seite 158 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Retentionszeit [min]	
		Absolut	Differenz
Dalapon	Methylester	11,35	-
TCA	Methylester	14,65	3,30

### 3.4.2.2 Optimierung der Bedingungen für die SPME

Bei Vorversuchen mit fünf unterschiedlichen Fasertypen (PA, PDMS100, PDMS/DVB, CW/DVB, Carboxen/PDMS) hat sich gezeigt, daß die PA-Faser zur Anreicherung von Halogenalkancarbonsäuren am besten geeignet ist. Alle Anreicherungen wurden bei einem pH-Wert von 1 durchgeführt. Die Derivatisierung der Halogenalkancarbonsäuren erfolgte mit Diazomethan im 2 ml Rollrandvial. Dieses Verfahren wurde bereits in Kapitel 3.4.1.1 (Seite 88) beschrieben.

### 3.4.2.3 Statistische Parameter

Zur Bestimmung von Reproduzierbarkeit und Bestimmungsgrenzen wurde eine wäßrige Lösung hergestellt, in der Dalapon und TCA in Konzentrationen von 100 µg/l enthalten waren. Die Linearität des Verfahrens wurde mit Hilfe einer 5-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 50 und 400 µg/l ermittelt. Die Lösung zur Erstellung der Adsorptionszeitprofile enthielt Dalapon und TCA in der Konzentration von 200 µg/l. Tabelle 35 enthält die Ergebnisse der Validierungsexperimente. Die Meßbedingungen können Kapitel 6.3.5 (Seite 158) entnommen werden. Die erstellten Adsorptionszeitprofile finden sich in Tabelle 73 (Seite 261).

Tabelle 35: Validierungskennndaten der Bestimmung von einigen Halogenalkancarbonsäuren mittels SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan im 2 ml Glasvial mit Mikroeingang.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.5 auf Seite 158 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/l], S/N = 3	Korrelationskoeffizient (r) (50 - 400 µg/l, 5 Niveaus)
Dalapon	Methylester	30	0,9938
TCA	Methylester	12	0,9999

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 5 ml
Dalapon	Methylester	17,1	0,061
TCA	Methylester	6,8	0,013

Aus der Tabelle ist erkennbar, daß Linearität und Reproduzierbarkeit für das neuentwickelte Verfahren gegeben sind. Für TCA beträgt der Korrelationskoeffizient aus der 5-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 50-450 µg/l 0,9999 und für Dalapon 0,9938.

Die relative Standardabweichung der Flächen aus 3 Wiederholmessungen ergab sowohl für Dalapon (17,1 %) als auch für TCA (6,8 %) akzeptable Werte.

Die im Vergleich zu den Phenoxyalkancarbonsäuren hohen Bestimmungsgrenzen stehen im direkten Zusammenhang mit den niedrigen Anreicherungsraten von weniger als 0,1 %. Aufgrund der geringen Molekülgröße und dem damit verbundenen, starken Einfluß der polaren Carboxylgruppe auf die Gesamtpolarität weisen die Substanzen nur eine geringe Tendenz auf, an der SPME-Faser zu adsorbieren.

### 3.4.3 Weitere Verbindungen der Gruppe 4

Neben den Phenoxyalkancarbonsäuren, Bentazon und einigen Halogenalkancarbonsäuren wurden weitere PBSM-Wirkstoffe der Gruppe 4 zugeordnet. Es handelt sich dabei um Substanzen, die nach dem SPE-Verfahren ebenfalls im sauren Milieu angereichert und vor der gaschromatographischen Analyse derivatisiert werden. In der nachfolgenden Liste sind diese Verbindungen aufgeführt. Tabelle 68 (Seite 238ff.) enthält die Molekülstrukturen und EI-Massenspektren dieser Wirkstoffe.

- Pyridat
- CL 9673 (Hydrolyseprodukt von Pyridat)
- Dikegulac
- Diaceton-L-Sorbose (Metabolit von Dikegulac)
- Aldicarb
- Clopyralid
- Dicamba

Das Pyridat ist bei niedrigen pH-Werten nicht stabil und hydrolysiert rasch zum CL 9673. Dieses ist im sauren Milieu jedoch stabil und kann nach Anreicherung und Derivatisierung gaschromatographisch analysiert werden. Pyridat und CL 9673 können folglich zusammen als CL 9673 nachgewiesen werden. Dies hat den Vorteil, daß für Pyridat kein separates Analysenverfahren entwickelt werden muß, bei dem die Anreicherung gegebenenfalls im neutralen Milieu erfolgt, um die Hydrolyse zu verhindern. Alle weiteren Untersuchungen wurden daher mit CL 9673 anstelle des Pyridats durchgeführt.

#### 3.4.3.1 Anpassung der chromatographischen Bedingungen

Zur Anpassung der chromatographischen Bedingungen wurde eine Lösung eingesetzt, in der die methylierten Substanzen in einer Konzentration von etwa 5 mg/l enthalten waren. Als Lösungsmittel diente Ethylacetat. Tabelle 36 enthält die Retentionszeiten der einzelnen Methylderivate. Weitere Untersuchungsbedingungen sind Kapitel 6.3.6 (Seite 159) zu entnehmen.



Tabelle 36: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten der aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten von weiteren Verbindungen der Gruppe 4.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.6 (Seite 159) zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Retentionszeit [min]	
		Absolut	Differenz
Aldicarb	Aldicarb	2,88	-
Clopyralid	Methylester	12,25	9,37
Dicamba	Methylester	13,07	0,82
Diaceton-L-Sorbose	Methylether	14,15	1,08
Dikegulac	Methylester	14,82	0,67
CL 9673	6-Chlor-4-methoxy-3-phenylpyridazin	18,88	4,06

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß unter den gewählten Bedingungen eine vollständige Trennung aller untersuchten Verbindungen möglich ist.

#### 3.4.3.2 Optimierung der Bedingungen für die SPME

Für die Untersuchungen mittels SPME stand ein Autosampler der Firma CTC Analytics zur Verfügung, der neben Mikroliterspritzen auch SPME-Fasern aufnehmen kann und somit automatische Extraktionen mittels SPME ermöglicht.

Das für die Phenoxyalkancarbonsäuren entwickelte Derivatisierungsverfahren mit Diazomethan im Mikroreaktor (3.4.1.1, Seite 88) erfordert die separate Zugabe von jeweils 15 µl KOH und 15 µl Ethermischung zum Diazald mittels Mikroliterspritze. Da der parallele Betrieb von SPME-Fasern und Mikroliterspritzen bei dem verwendeten Autosampler nicht möglich ist, mußte das Verfahren modifiziert werden, um die automatische Analyse der Proben mittels SPME dennoch durchführen zu können.

Dazu wurden 10 ml Rollrandgefäße als Mikroreaktoren verwendet. In jedes Gefäß wurden 0,5 ml Kalilauge und 0,5 ml der Ethermischung aus Diethylether und Diethylenglykolmonoethylether pipettiert. Ferner wurde eine Spatelspitze (ca. 5 mg) Diazald in die abgetrennte Spitze eines 200 µl-Mikroeinsatzes gefüllt und mittels einer aus Edelstahlraht gebogenen Halterung im Innern des Gefäßes von der Flüssigkeit getrennt gehalten (siehe Abbildung 13). Die verschlossenen Gefäße wurden auf dem Probentablett des Autosamplers in einer zweiten Reihe jeweils neben den Proben aufgestellt. Zur Durchmischung der Reagenzien und Erzeugung

von Diazomethan wurde unmittelbar vor dem Derivatisierungsschritt das jeweilige Gefäß automatisch für 45 Sekunden einer kräftigen Rotationsbewegung (750 U/min) unterzogen. Anschließend wurde am Autosampler eine Faser-Rotationsbewegung von 250 U/min eingestellt und die SPME-Faser bei 30 °C für die Zeit der Derivatisierung (15 min) dem Gasraum oberhalb der Flüssigkeit ausgesetzt. Abbildung 13 zeigt schematisch das für die Derivatisierung vorbereitete Gefäß:

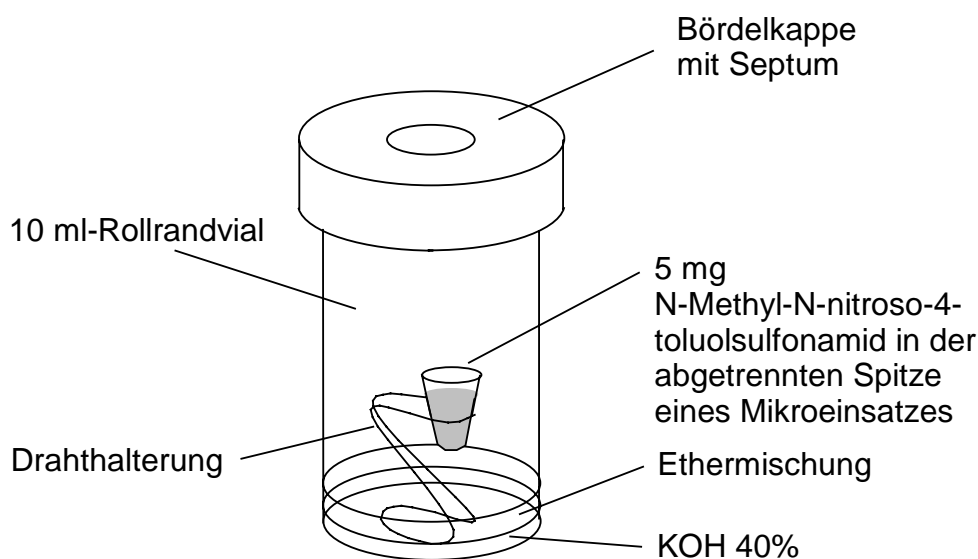


Abbildung 13: Vorbereitetes Gefäß für die automatisierte On-Fiber-Derivatisierung mit Diazomethan (nicht maßstabsgetreu).

Für die Entwicklung eines Analysenverfahrens mittels SPME mußte für alle Verbindungen der zur Anreicherung geeignete Fasertyp ermittelt werden. Dazu wurden mit fünf unterschiedlichen Fasermaterialien (PA, PDMS100, Carboxen/PDMS, CW/DVB, PDMS/DVB) Anreicherungen aus wäßrigen Lösungen durchgeführt, in denen die untersuchten Verbindungen in einer Konzentration von 50 µg/l enthalten waren. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.6 (Seite 159) zu entnehmen. Das folgende Diagramm zeigt das Ergebnis der Messungen:

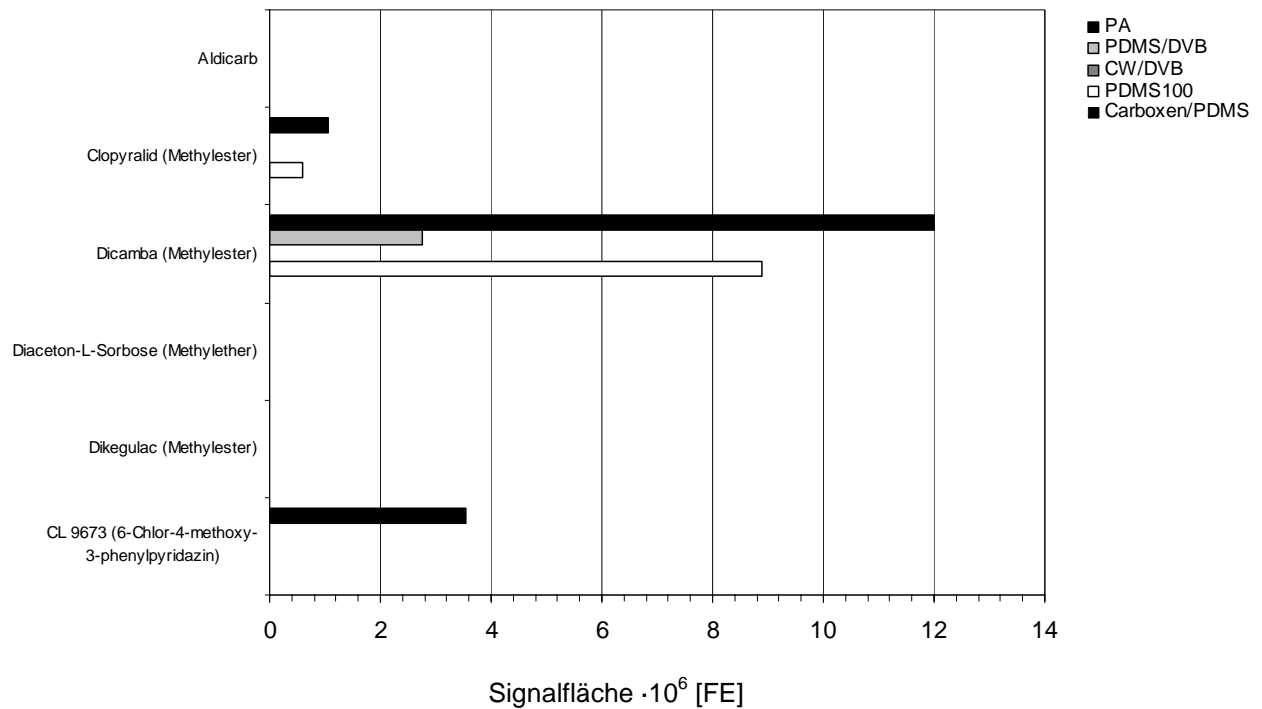


Diagramm 12: Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 aus einer wäßrigen Lösung mit einem PBSM-Gehalt von 50 µg/l unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasertypen.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.6 auf Seite 159 zu entnehmen.

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die Anreicherung von Clopyralid, Dicamba und CL 9673 mit Hilfe der PA-Faser am besten gelingt. Neben dieser Faser kann zur Extraktion von Clopyralid und Dicamba auch die PDMS100-Faser eingesetzt werden. Im Vergleich zur PA-Faser ist die Extraktionsausbeute jedoch etwas geringer.

Bei den Substanzen Aldicarb und Dikegulac sowie dessen Metabolit Diaceton-L-Sorbose handelt es sich um besonders polare Verbindungen, bei denen die Extraktion aus den Wasserproben mit keiner der untersuchten Fasertypen gelang.

Die Validierungsexperimente wurden daher nur mit Clopyralid, Dicamba und CL 9673 durchgeführt.

### 3.4.3.3 Statistische Parameter

Zur Validierung des Untersuchungsverfahrens wurden Anreicherungen mit wäßrigen Lösungen durchgeführt, in denen die untersuchten Verbindungen in fünf unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 0,2 und 20 µg/l enthalten waren. Für jedes Konzentrationsniveau wurden drei Messungen durchgeführt. Die zur Bestimmung der Anreicherungsrate erforderliche Flüssiginjektion erfolgte mit einer Lösung, welche die Methyl-derivate der untersuchten Substanzen in einer Konzentration von 5 mg/l enthielt. Als Lösungsmittel diente Ethylacetat.

Zur Aufstellung von Adsorptionszeitprofilen wurden Anreicherungen bei neun unterschiedlichen Anreicherungszeiten durchgeführt (Konzentration je Einzelkomponente: 2 µg/l). Die Diagramme finden sich im Anhang (Tabelle 74, Seite 262).

Die Konzentrationen der eingesetzten Lösungen können Tabelle 70 (Seite 254) entnommen werden. Die Meßbedingungen werden in Kapitel 6.3.6 (Seite 159) aufgeführt.

Tabelle 37: Validierungskennndaten der Bestimmung von Clopyralid, Dicamba und CL 9673 mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan im 10 ml Glasvial.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.6 auf Seite 159 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/l], S/N = 3	Korrelationskoeffizient (r) (0,2 - 20 µg/l, 5 Niveaus)
Clopyralid	Methylester	0,50	0,9997
Dicamba	Methylester	0,02	0,9993
CL 9673	6-Chlor-4-methoxy-3-phenylpyridazin	0,84	0,9981

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 8 ml
Clopyralid	Methylester	5,61	1,48
Dicamba	Methylester	5,07	10,39
CL 9673	6-Chlor-4-methoxy-3-phenylpyridazin	4,23	1,83

Das entwickelte Analysenverfahren zur Untersuchung von Clopyralid, Dicamba und CL 9673 mittels SPME ist im gewählten Konzentrationsbereich linear und sehr gut reproduzierbar; die mittlere Standardabweichung liegt in allen Fällen unter 6 %. Die Korrelationskoeffizienten weisen bei allen Verbindungen Werte von  $r > 0,998$  auf. Die Bestimmungsgrenze ist beim Dicamba mit  $0,02 \mu\text{g/l}$  deutlich niedriger als bei Clopyralid bzw. CL 9673 ( $0,5$  bzw.  $0,84 \mu\text{g/l}$ ) und liegt deutlich unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung. Ursache dafür ist die wesentlich höhere Anreicherungsrate von Dicamba, die mit 10,4 % etwa um den Faktor sieben höher ist als bei Clopyralid (1,48 %) und CL 9673 (1,83 %).

#### 3.4.4 Polare Arzneimittelrückstände

Neben zahlreichen PBSM-Wirkstoffen wurden eine Reihe polarer Arzneimittelrückstände mittels automatisierter Festphasenmikroextraktion untersucht [36]. Eine Übersicht über Molekülstrukturen sowie EI-Massenspektren ihrer Methylderivate enthält Tabelle 78 (Seite 267) im Anhang. In Analogie zu den Phenoxyalkancarbonsäuren ist auch bei diesen Substanzen die Anreicherung aufgrund ihrer hohen Polarität nur bei niedrigen pH-Werten möglich. Darüber hinaus ist vor der gaschromatographischen Analyse eine Derivatisierung erforderlich. Nach der Anreicherung bei pH 2 erfolgte die Umsetzung mit Diazomethan oder alternativ mit TMSH. Die automatisierte Umsetzung mit Diazomethan wurde bereits in Kapitel 3.4.3 beschrieben. Mit Hilfe des programmierbaren Autosamplers war auch eine Automatisierung des Derivatisierungsverfahrens mit TMSH möglich. Dabei wurde analog zur manuellen Vorgehensweise ein geringes Volumen (etwa 0,8 µl) methanolischer TMSH-Lösung im Anschluß an den Anreicherungsprozeß mit der SPME-Faser aufgezogen (siehe Kapitel 3.4.1.2, Seite 92).

Zum Nachweis der Verbindungen wurde ein GC/MS-System mit massenselektivem Detektor (Ion-Trap) eingesetzt. Bei den Experimenten, die ein Derivatisierungsverfahren mit Diazomethan einschlossen, erfolgte die Detektion von Bezafibrat und Indometacin zur Erhöhung der Meßempfindlichkeit im MS/MS-Modus. Weitere Informationen über verwendete Targetionen, Kollisionsspannungen und sonstige Meßbedingungen können Kapitel 6.3.7.1 (Seite 160) entnommen werden. Bezafibrat und Indometacin wurden bei den Untersuchungen mit TMSH als Derivatisierungsreagenz nicht berücksichtigt. Die Detektion der übrigen Verbindungen erfolgte unabhängig von der verwendeten Derivatisierungsart im Fullscan-Modus.

Tabelle 38 enthält eine Übersicht über die untersuchten Arzneimittelrückstände sowie über die Retentionszeiten der entsprechenden Methylderivate unter den gewählten Bedingungen. Eine vollständige Auflistung aller Untersuchungsparameter enthält Kapitel 6.3.7 (Seite 160). Eine Auflistung aller für die Untersuchungen der polaren Arzneimittelrückstände verwendeten Lösungen enthält Tabelle 79 (Seite 275).

Tabelle 38: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten der untersuchten polaren Arzneimittlrückstände.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.7 (Seite 160) zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Retentionszeit [min]	
		Absolut	Differenz
Clofibrinsäure	Methylester	15,55	-
Ibuprofen	Methylester	16,08	0,53
Gemfibrozil	Methylester	19,53	3,45
Fenoprofen	Methylester	21,59	2,06
Ketoprofen	Methylester	24,54	2,95
Diclofenac	Methylester	25,48	0,94
Bezafibrat	Methylester	38,29	12,81
Indometacin	Methylester	39,50	1,21

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Validierungsexperimente für beide Derivatisierungsverfahren zusammengestellt. Aus ihnen geht die gute Vergleichbarkeit beider Verfahren hervor. Die Korrelationskoeffizienten aus einer 4-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich zwischen 0,25 und 4 µg/l nehmen meist Werte von  $r > 0,995$  an. Die relativen Standardabweichungen der Flächeneinheiten von je 4 Wiederholmessungen liegen für das Diazomethanverfahren durchschnittlich bei 5,5 % und für das TMSH-Verfahren bei 7,9 %. Für die untersuchten Stoffe wurden Anreicherungsraten zwischen 0,75 und 22 % ermittelt. Dabei zeigten die Substanzen Bezafibrat und Indometacin mit weniger als 1,5 % die geringsten Anreicherungsraten. Erst durch den Einsatz der MS/MS-Technik ergaben sich auch für diese Verbindungen niedrige Bestimmungsgrenzen von 0,1 bzw. 0,12 µg/l. Die Bestimmungsgrenzen der anderen untersuchten Stoffe lagen unabhängig vom verwendeten Derivatisierungsverfahren zwischen 0,03 und 0,2 µg/l.

Tabelle 39: Validierungskennndaten der Bestimmung von polaren Arzneimittlrückständen mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit **Diazomethan** im 10 ml Glasvial. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.7.1 auf Seite 160 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/l], S/N = 3	Korrelationskoeffizient (r) (0,25 – 4,0 µg/l, 4 Niveaus)
Clofibrinsäure	Methylester	0,050	0,9962
Ibuprofen	Methylester	0,050	0,9994
Gemfibrozil	Methylester	0,100	0,9997
Fenoprofen	Methylester	0,050	0,9993
Ketoprofen	Methylester	0,070	0,9997
Diclofenac	Methylester	0,050	0,9993
Bezafibrat	Methylester	0,120	0,9979
Indometacin	Methylester	0,100	0,9999

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 4, c = 1 µg/l	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 8 ml
Clofibrinsäure	Methylester	3,8	13,0
Ibuprofen	Methylester	4,1	16,9
Gemfibrozil	Methylester	4,3	19,4
Fenoprofen	Methylester	4,0	21,6
Ketoprofen	Methylester	4,6	18,8
Diclofenac	Methylester	9,5	4,8
Bezafibrat	Methylester	4,6	0,75
Indometacin	Methylester	9,3	1,48



Tabelle 40: Validierungskennndaten der Bestimmung von polaren Arzneimittlrückständen mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit **TMSH** im Injektor des Gaschromatographen. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.7.2 auf Seite 161 zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/l], S/N = 3	Korrelationskoeffizient (r) (0,25 – 4,0 µg/l, 4 Niveaus)
Clofibrinsäure	Methylester	0,070	0,9915
Ibuprofen	Methylester	0,050	0,9955
Gemfibrozil	Methylester	0,200	0,9933
Fenoprofen	Methylester	0,030	0,9992
Ketoprofen	Methylester	0,100	0,9964
Diclofenac	Methylester	0,080	0,9938

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 4, c = 1 µg/l
Clofibrinsäure	Methylester	7,0
Ibuprofen	Methylester	6,9
Gemfibrozil	Methylester	7,9
Fenoprofen	Methylester	7,3
Ketoprofen	Methylester	8,6
Diclofenac	Methylester	9,4

### 3.4.5 Phenylsulfonamide

Bei den untersuchten Phenylsulfonamiden handelt es sich um die in der metallverarbeitenden Industrie eingesetzten 6-[Methyl(phenylsulfonyl)-amino]-hexansäure (HPS) sowie dessen wahrscheinliche Abbauprodukte BPS ( $\gamma$ -Aminobuttersäure-N-methyl-N-phenylsulfonyl) und Sarkosin-N-(phenylsulfonyl) (SPS). Abbildung 14 gibt einen Überblick über den postulierten Abbauweg des HPS über das BPS zum SPS [25]:

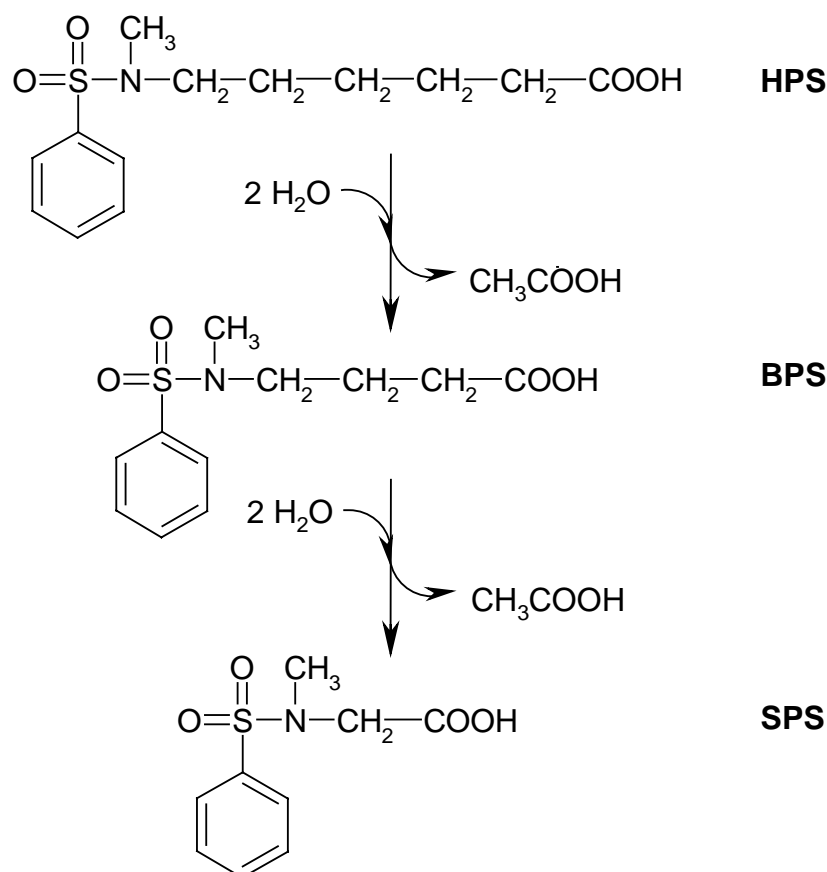


Abbildung 14: Postulierter Abbauweg des HPS über das BPS zum SPS.

Da es sich bei den drei Verbindungen um acide Stoffe handelt, wurde bei der Entwicklung eines automatisierten Analysenverfahrens mittels SPME die gleiche Anreicherungstechnik angewendet wie auch bereits bei den aciden Arzneimittelrückständen. Nach der Anreicherung mittels Polyacrylatfaser im sauren Milieu (pH 2) erfolgte die On-Fiber-Derivatisierung mit Diazomethan in einem 10 ml Glasvial. Eine genaue Beschreibung des Anreicherungs- und Derivatisierungsverfahrens kann Kapitel 3.4.3 (Seite 100) entnommen werden. Eine Übersicht über die EI-Massenspektren der Methylester dieser Verbindungen enthält Tabelle 83 (Seite 279). Tabelle 41 enthält eine Übersicht über die untersuchten Phenylsulfonamide und über

die Retentionszeiten der entsprechenden Methyl derivative. Nach einer Detektion im Fullscan-Modus wurden die Fragmentationen mit den Massen  $m/z = 77$ ,  $141$  und  $184$  zur Auswertung herangezogen. Die Anreicherungszeit betrug 60 Minuten. Weitere Meßbedingungen können Kapitel 6.3.8 (Seite 162) entnommen werden.

Tabelle 41: Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Methyl derivaten der untersuchten Phenylsulfonamide.

Weitere Meßbedingungen können Kapitel 6.3.8 auf Seite 162 entnommen werden.

Verbindung	nachgewiesen als	Retentionszeit [min]	
		Absolut	Differenz
SPS	Methylester	11,78	-
BPS	Methylester	13,50	1,72
HPS	Methylester	14,95	1,45

Wie erwartet nimmt das Anreicherungsverhalten der untersuchten Phenylsulfonamide mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette im Molekül zu. Das HPS läßt sich daher sehr gut anreichern, während das SPS dagegen vergleichsweise schlecht an der Faser adsorbiert. So konnte für das SPS unter diesen Bedingungen lediglich eine Bestimmungsgrenze von etwa  $4 \mu\text{g/l}$  erzielt werden.

Eine Steigerung der Empfindlichkeit wurde durch Verlängerung der Anreicherungszeit auf 120 Minuten sowie durch Verwendung der MS/MS-Betriebsart erreicht. Als Targetion wurde für alle Verbindungen das in den Spektren intensiv auftretende, für diese Substanzen sehr charakteristische Fragmentation mit der Masse  $m/z = 184$  verwendet. Bei einer Kollisionsspannung von  $0,9 \text{ V}$  zerfällt dies vollständig in zwei Fragmentationen mit den Massen  $m/z = 77$  und  $m/z = 141$ , die dann zur Quantifizierung herangezogen werden können. Die Massenspektren der Methylester von den untersuchten Phenylsulfonamiden sind Kapitel 8.6.1 (Seite 279) zu entnehmen.

Nach der Optimierung der Meßbedingungen konnten deutlich niedrigere Bestimmungsgrenzen erzielt werden. Die entsprechenden Werte sind zusammen mit weiteren Validierungskenndaten der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 42: Validierungskennndaten der Bestimmung von Phenylsulfonamiden mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan im 10 ml Glasvial.

Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.8 (Seite 162) zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/l], S/N = 3	Korrelationskoeffizient (r) (1 – 50 µg/l, 5 Niveaus)
SPS	Methylester	0,70	0,9928
BPS	Methylester	0,40	0,9991
HPS	Methylester	0,07	0,9992

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 10, c = 5 µg/l	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 8 ml
SPS	Methylester	11,4	0,01
BPS	Methylester	3,4	0,06
HPS	Methylester	4,8	0,40

Aus den in der Tabelle enthaltenden Anreicherungsdaten wird das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der drei untersuchten Phenylsulfonamide besonders deutlich. Aufgrund der mit Abstand höchsten Anreicherungsrate von 0,4 % konnte für das HPS mit 0,07 µg/l die niedrigste Bestimmungsgrenze von den drei Phenylsulfonamiden erzielt werden. Die relativen Standardabweichungen liegen bei allen Verbindungen zwischen 3 und 12 % und die Korrelationskoeffizienten weisen Werte >0,99 auf.

Parallel zu diesen Experimenten wurden auch Untersuchungen zur Anreicherung von HPS, BPS und SPS mittels Festphasenextraktion durchgeführt. Die dazu verwendeten Festphasenkartuschen enthielten ein Adsorbensmaterial auf Styrol-Divinylbasis (LiChrolut EN, 200 mg, MERCK). Sowohl für die Vorkonditionierung als auch zur Elution der extrahierten Analytmoleküle wurde Aceton eingesetzt. Die Derivatisierung erfolgte daraufhin durch Einleiten von frisch generiertem Diazomethan. Eine Beschreibung des Verfahrens erfolgt in Kapitel 6.1.6.2 (Seite 139).

Die folgende Tabelle 43 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Validierungsexperimente zur Bestimmung der Phenylsulfonamide mittels GC/MS nach Extraktion mittels Festphasenextraktion:

Tabelle 43: Validierungskennndaten der Bestimmung von Phenylsulfonamiden mittels Festphasenextraktion nach Derivatisierung mit Diazomethan.  
Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.8 (Seite 162) zu entnehmen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/l], S/N = 3	Korrelationskoeffizient (r) (0,03 – 5,0 µg/l, 10 Niveaus)
SPS	Methylester	0,01	0,9977
BPS	Methylester	0,01	0,9982
HPS	Methylester	0,01	0,9986

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 4, c = 0,3 µg/l
SPS	Methylester	2,0
BPS	Methylester	7,6
HPS	Methylester	4,9

Sowohl mit Hilfe der Festphasenextraktion als auch mittels SPME sind sehr gut reproduzierbare Messungen möglich. Die relativen Standardabweichungen weisen bei beiden Extraktionstechniken Werte zwischen 2 und 12 % auf. Ferner zeigen die drei Verbindungen unabhängig vom verwendeten Anreicherungsverfahren ein lineares Verhalten, denn es wurden jeweils Korrelationskoeffizienten von  $r > 0,99$  ermittelt. Im Bezug auf die Bestimmungsgrenzen hat sich das SPE-Verfahren als überlegen gegenüber dem SPME-Verfahren erwiesen, so daß es vorzuziehen ist, wenn besonders geringe Konzentrationen nachgewiesen werden müssen. Liegen die Phenylsulfonamide jedoch in höheren Konzentration vor, dann bietet die SPME gegenüber der SPE einige Vorteile, da sie nicht nur vollständig automatisierbar ist, sondern sich auch kostengünstiger und schneller durchführen läßt.

### 3.5 Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 5 mittels SPME

Aufgrund ihrer starken Polarität ist eine Anreicherung zahlreicher Stoffe durch flüssig-flüssig-Extraktion oder fest-flüssig-Extraktion oft nicht möglich. Es besteht jedoch in einigen Fällen die Möglichkeit, die Polarität dieser Stoffe durch Derivatisierung mit geeigneten Reagenzien herabzusetzen, um sie dann aus der Wasserphase zu extrahieren. Zu diesen Stoffen gehören auch die in der Gruppe 5 aufgeführten Wirkstoffe Glyphosat (Wasserlöslichkeit: 12 g/l bei 25 °C, [32]), dessen Abbauprodukt Aminomethylphosphonsäure (AMPA, Wasserlöslichkeit: 58 g/l bei 25 °C, [32]) und Amitrol (Wasserlöslichkeit: 330 g/l bei 20 °C, [32]). Das zur Stoffgruppe der Organophosphorsäureester gehörige Dimethoat wurde ebenfalls in diese Gruppe aufgenommen, da es aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit von 28,7 g/l bei 20 °C ebenfalls als sehr polar eingestuft werden kann. Tabelle 1 (Seite 13) enthält eine Übersicht über die Verbindungen der Gruppe 5. Die Molekülstrukturen können Tabelle 87 (Seite 284) entnommen werden.

#### 3.5.1 *Glyphosat und AMPA*

Bei einem bereits erprobten Verfahren zur Analytik von Glyphosat und AMPA werden beide Verbindungen mit 9-Fluorenylmethylchloroformiat (FMOCCI) in der Wasserprobe derivatisiert, nach flüssig-flüssig-Extraktion mit Hilfe der HPLC chromatographisch getrennt und am Fluoreszenzdetektor nachgewiesen [37, 38].

Die Umsetzung von Glyphosat und AMPA mit FMOCCI erfolgt im gepufferten, basischen Milieu direkt in der Wasserprobe. Nach einer Reaktionszeit von mehreren Stunden und Ansäuern der Lösung wird das entstandene Derivat durch flüssig-flüssig-Extraktion mit einem organischen Lösungsmittelgemisch extrahiert. Dieses wird daraufhin im Stickstoffstrom vollständig entfernt und der verbleibende Rückstand im HPLC-Fließmittel aufgenommen. Nach der chromatographischen Trennung erfolgt der Nachweis mittels Fluoreszenzdetektor. Abbildung 15 zeigt schematisch die Umsetzung von Glyphosat zum 9-Fluorenyl-N-methylphosphonsäure-N-ethylsäurecarbamat. Die Umsetzung des Abbauprodukts AMPA verläuft entsprechend zum 9-Fluorenyl-N-methylphosphonsäurecarbamat.

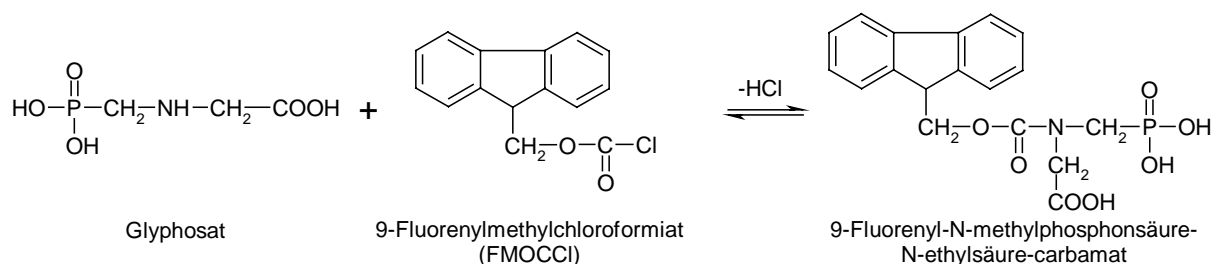


Abbildung 15: Umsetzung von Glyphosat mit 9-Fluorenylmethylchloroformiat (FMOCCl) zum 9-Fluorenyl-N-methylphosphonsäure-N-ethylsäure-carbamat.

Das Ziel der Untersuchungen mittels SPME bestand darin, beide Substanzen nach der Derivatisierung in der Wasserprobe direkt aus dieser anzureichern. Dazu mußte zunächst überprüft werden, ob die Adsorption der Derivate an einer SPME-Faser generell möglich ist. Für dieses Experiment wurden auf konventionellem Weg durch flüssig-flüssig-Extraktion erhaltene Derivate zu 5 ml aktivkohlegefilterten Wassers dotiert. Mit dieser Wasserprobe, welche die beiden Derivate in einer Konzentration von 50 µg/l enthielt, wurde daraufhin die Anreicherung mittels SPME durchgeführt. Zur Anreicherung wurden die PDMS/DVB und die CW/TPR-Faser verwendet, die bereits für einige Experimente mit den Verbindungen der Gruppe 1 eingesetzt worden waren. In Analogie zum konventionellen Verfahren mittels flüssig-flüssig-Extraktion wurde die Anreicherung bei einem niedrigen pH-Wert von 2 vorgenommen. Für die Desorption wurde das in Kapitel 3.1.1.2 entwickelte Desorptionsverfahren (Desorption in 70 µl Isopropanol, Entfernen des Isopropanols im Stickstoffstrom, Wiederaufnahme des Rückstands in 30 µl des HPLC-Fließmittelgemisches) eingesetzt. Die weiteren Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.9 (Seite 163) zu entnehmen.

In den Chromatogrammen konnten sowohl das Glyphosatderivat (RT = 10,5 min) als auch das AMPA-Derivat (RT = 14,2 min) nachgewiesen werden. Aus den Ergebnissen ging auch hervor, daß beide verwendeten Fasertypen im gleichen Maße für die Adsorption der Glyphosat- bzw. AMPA-Derivate geeignet sind.

Um beide Substanzen nach der Derivatisierung direkt aus der Wasserprobe mittels SPME anreichern zu können, mußte das Untersuchungsverfahren wie folgt modifiziert werden:

Bei dem Probenaufbereitungsverfahren mittels flüssig-flüssig-Extraktion werden zur Derivatisierung gleiche Volumina an Wasserprobe und acetonischer FMOCCl-

Lösung zusammengegeben (jeweils 25 ml). Da der daraus resultierende Acetonanteil für Anreicherungen mittels SPME viel zu hoch wäre, wurde eine um den Faktor 100 konzentriertere FMOCCI-Lösung hergestellt, von der nur 50 µl zu 5 ml Wasserprobe dotiert wurden. Zur Einstellung des zur Derivatisierung erforderlichen pH-Wertes von 9 wurden zusätzlich 0,4 ml des Boratpuffers zur Probe gegeben. Nach einer Reaktionszeit von ca. 12 Stunden wurde mit einer 12,5 %igen Salzsäure ein pH-Wert von 2 eingestellt und die Anreicherung mittels SPME durchgeführt. Die Beschreibung der Experimente ist Kapitel 6.1.7.1 (Seite 140) zu entnehmen. Die Meßbedingungen sind in Kapitel Kapitel 6.3.9 (Seite 163) aufgeführt.

Für die Experimente wurden wäßrige Lösungen verwendet, welche Glyphosat und AMPA in einer Konzentration von jeweils 50 µg/l enthielten.

Die Ergebnisse einer Meßreihe mit zehn Wiederholmessungen haben gezeigt, daß die Anreicherung der Derivate in einigen Fällen gelang. Es konnten jedoch keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Die Peakflächen, die bei der Auswertung der Chromatogramme erhalten wurden, unterlagen sehr starken Schwankungen. In einigen Chromatogrammen waren beide Derivate gar nicht nachweisbar.

### 3.5.2 Amitrol

Zur Entwicklung eines Analysenverfahrens für Amitrol mittels SPME wurde zunächst versucht, Amitrol direkt aus der Wasserprobe zu extrahieren, was jedoch mit keiner der eingesetzten SPME-Fasermaterialien gelang. Um die dafür verantwortliche hohe Polarität des Amitrols abzusenken, wurden Derivatisierungen vor dem Anreicherungsprozeß mit mehreren gängigen Derivatisierungsreagenzien (Chlorameisensäuretrichlorethylester und 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol) durchgeführt [39-44]. Ein Derivat des Amitrols war jedoch in keinem der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Chromatogrammen nachweisbar.

Als Ursache für die bisher nicht erfolgreichen Derivatisierungsversuche kommt die besondere Eigenschaft der Triazolstruktur in Frage. Aminotriazole sind im Vergleich zu aliphatischen und aromatischen Aminen wesentlich reaktionsträger, da die Nukleophilie der Aminogruppe durch die Triazolstruktur stark herabgesetzt wird [40].



### 3.5.3 Dimethoat

Wie auch einige Verbindungen aus Gruppe 2 zählt das Insektizid Dimethoat zu den Organophosphorsäureestern (siehe dazu Tabelle 87, Seite 284). Die Anreicherung mittels SPME sollte daher ohne vorherige Derivatisierung direkt aus der Wasserprobe möglich sein.

Zunächst wurden die chromatographischen Bedingungen mit Hilfe von Injektionen eines Flüssigstandards überprüft. Dabei wurde eine Lösung eingesetzt, welche das Dimethoat in einer Konzentration von 1 mg/l enthielt. Als Lösungsmittel wurde Ethylacetat verwendet. Die Meßbedingungen sind Kapitel 6.3.10 (Seite 164) zu entnehmen. Unter den dort aufgeführten Bedingungen betrug die Retentionszeit des Dimethoats 20,63 Minuten.

Zur Ermittlung der zur Anreicherung geeigneten SPME-Faser wurden Experimente mit wäßrigen Lösungen durchgeführt, welche das Dimethoat jeweils in einer Konzentration von 20 µg/l enthielten. Untersucht wurden fünf unterschiedliche Fasertypen (PA, PDMS100, CW/DVB, PDMS/DVB und Carboxen/PDMS). Die Meßbedingungen sind in Kapitel 6.3.10 (Seite 164) aufgeführt.

Mit keinem der zur Verfügung stehenden Fasermaterialien konnte das Dimethoat angereichert werden. Hier wirkt sich die im Vergleich zu anderen Organophosphorsäureestern deutlich höhere Polarität des Dimethoats nachteilig auf das Adsorptionsverhalten an der SPME-Faser aus.

Auch beim Dimethoat ist eine Derivatisierung in der Wasserprobe vor der Anreicherung denkbar. Ein entsprechendes Analysenverfahren mittels SPME wäre jedoch aufwendiger als bestehende Verfahren mit Hilfe der Festphasenextraktion, die ohne Derivatisierung auskommen. Daher wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

### 3.6 Untersuchung von Wässern mit stärkerer Matrixbelastung

In weiteren Versuchsreihen sollte überprüft werden, ob die entwickelten Verfahren auch auf Wasserproben übertragbar sind, die eine stärkere Matrixbelastung aufweisen als die bisher untersuchten Modellwässer. Dazu wurden die Validierungsexperimente für einige der entwickelten Verfahren wiederholt, wobei anstelle des aktivkohlegefilterten Trinkwassers glasfaserfiltriertes Oberflächenwasser aus der Ruhr (Entnahmestelle: Mülheim Styrum) als Grundlage für die verwendeten Modellwässer diente.

In den folgenden Tabellen 44 - 49 sind die bei diesen Experimenten erhaltenen Ergebnisse wiedergegeben. Mit Ausnahme der Halogenalkancarbonsäuren wurden sämtliche Untersuchungen zu diesem Kapitel mittels automatisierter SPME durchgeführt. Nach gegebenenfalls erfolgter Derivatisierung mit Diazomethan wurden die untersuchten Verbindungen an einem GC/MS-System (Ion-Trap Gerät) chromatographisch getrennt und detektiert.

Die Halogenalkancarbonsäuren wurden mit manueller SPME angereichert und in einem 2 ml Glasvial mit 200 µl Mikroeinsatz mit Diazomethan derivatisiert. Im Anschluß erfolgten Chromatographie und Detektion an einem mit ECD ausgestatteten Gaschromatographen.

In vorangegangenen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die als Modellwässer eingesetzten Oberflächenwässer keine der Substanzen enthielten, mit denen die Proben für die Validierungsexperimente aufgestockt werden sollten.

Bei den Experimenten mit stärker matrixbelasteten Wässern wurden für die untersuchten Verbindungen etwas höhere Bestimmungsgrenzen erzielt als dies zuvor bei den aktivkohlegefilterten Modellwässern aus Trinkwasser der Fall war. Dennoch liegen die Werte bei den meisten Verbindungen immer noch unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/l, der für Oberflächenwässer allerdings keine rechtliche Bedeutung besitzt.

Auf die Bestimmungsgrenzen der Halogenkohlenwasserstoffe (siehe Tabelle 46 auf Seite 122) hat die Matrix der verwendeten Wasserprobe erwartungsgemäß keinen Einfluß. Die ermittelten Werte lagen zwischen 0,02 und 0,03 µg/l und damit auf dem gleichen Niveau wie auch zuvor bei den Untersuchungen mit aktivkohlegefiltertem Trinkwasser.

Bei Einsatz der Wässer mit stärkerer Matrixbelastungen zeigten alle untersuchten Substanzen ein lineares Verhalten in den jeweils eingesetzten Konzentrationsbereichen. Die ermittelten Korrelationskoeffizienten wiesen größtenteils Werte von  $r > 0,99$  auf.

Die Experimente zeigten ferner, daß auch bei der Untersuchung von Oberflächenwässern Messungen mit hoher Präzision möglich sind. Die relativen Standardabweichungen lagen bei den meisten der untersuchten Verbindungen unterhalb von 15 %.

Sowohl bei den Untersuchungen von Oberflächenwässern als auch bei denen mit aktivkohlegefilterten Trinkwässern weisen die errechneten Anreicherungsraten für alle untersuchten Verbindungen vergleichbare Werte auf.

Klassische Extraktionstechniken wie flüssig-flüssig-Extraktion und Festphasenextraktion zeigen oft eine starke Abhängigkeit von der Matrixbelastung einer zu untersuchenden Wasserprobe. So ist es bei der Festphasenextraktion möglich, daß unerwünschte Matrixbestandteile die Adsorptionsstellen des Polymermaterials blockieren und die eigentlichen Analyten nicht mehr zurückgehalten und demzufolge nicht extrahiert werden. Ein weiterer Nachteil ist, daß sich das Adsorptionsbett durch kolloidal gelöste Teilchen leicht zusetzen kann. Dies führt in der Regel zu stark streuenden Analyseergebnissen und fordert einen höheren Aufwand bei der Kalibrierung der Untersuchungsmethoden.

Da sich zwischen Wasserprobe und SPME-Faser nur ein Verteilungsgleichgewicht einstellt und nicht alle Bestandteile der Wasserprobe extrahiert werden, besitzt eine Faser trotz ihres geringen Volumens und der kleinen Oberfläche eine vergleichsweise große Kapazität. Dies verhindert ein frühzeitiges Blockieren von Adsorptionsstellen; ein Verstopfen der Fasern ist ebenfalls nicht möglich.

Aufgrund der genannten Vorteile gegenüber herkömmlichen Extraktionsverfahren spielt die Matrixbelastung einer Wasserprobe bei der Untersuchung mittels SPME eine wesentlich geringere Rolle.

Tabelle 44: Statistische Parameter für die gaschromatographische Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung aus **Oberflächenwasser** mittels SPME.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,05 - 10 µg/l, 5 Niveaus)	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 8 \text{ ml}$
Monuron	4-Chlorphenylisocyanat	0,094	0,999	16,43	4,45
Metobromuron	4-Bromphenylisocyanat	0,036	1,000	18,70	48,69
Isoproturon	4-Isopropylphenylisocyanat	0,017	1,000	3,96	12,63
Chlortoluron	3-Chlor-4-methylphenylisocyanat	0,042	0,998	1,34	23,25
Diuron	3,4-Dichlorphenylisocyanat	0,081	0,997	13,65	17,65
Metoxuron	4-Methoxyphenylisocyanat	0,065	1,000	8,22	4,52
Methabenzthiazuron	N-Methyl-2-benzothiazolamin	0,032	0,994	6,30	25,81
Carbofuran	unzersetzte Verbindung	0,062	0,998	6,40	6,90
Bromacil	unzersetzte Verbindung	0,350	0,997	5,57	1,11
Chloridazon *)	unzersetzte Verbindung	0,391	0,987	7,58	2,25
Hexazinon	unzersetzte Verbindung	0,511	0,991	10,37	0,69

\*) Die Anreicherungen erfolgten bei dieser Verbindung mittels CW/DVB-Faser.

Tabelle 45: Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 2 aus **Oberflächenwasser** mittels automatisierter SPME.

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,05 - 2 µg/l)	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 8 ml
Dichlobenil	0,020	0,998	6,94	15,98
Desisopropylatrazin	0,428	1,000	10,12	0,92
Desethylatrazin	0,222	0,996	8,00	0,49
Desethylterbutylazin	0,025	0,996	5,65	7,97
Simazin	0,056	0,995	3,95	8,71
Atrazin	0,026	0,998	3,95	13,38
Propazin	0,018	0,998	2,35	11,45
Lindan	0,015	1,000	5,06	8,64
Terbutylazin	0,022	1,000	3,04	17,49
Parathion-methyl	0,108	0,997	10,36	7,76
Alachlor	0,016	0,999	4,17	15,16
Ametryn	0,041	1,000	4,51	12,94
Metolachlor	0,033	1,000	9,30	17,39
Parathion-ethyl	0,091	1,000	8,74	18,34
Metazachlor	0,055	1,000	5,65	6,92
Chlorfenvinphos	0,047	0,998	5,95	19,98
α-Endosulfan	0,079	1,000	10,25	18,42
β-Endosulfan	0,072	1,000	13,51	11,17
Azinphos-ethyl	0,161	0,997	14,76	38,52

Tabelle 46: Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 3 aus **Oberflächenwasser** mittels automatisierter SPME.

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,05 - 2 µg/l)
1,2-Dichlorpropan	0,029	0,9994
cis 1,3-Dichlorpropen	0,021	0,9981
trans 1,3-Dichlorpropen	0,023	0,9965

Verbindung	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 5 ml
1,2-Dichlorpropan	4,38	32,06
cis 1,3-Dichlorpropen	2,91	39,16
trans 1,3-Dichlorpropen	4,35	35,23

Tabelle 47: Statistische Parameter für die Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon aus **Oberflächenwasser** mittels automatisierter SPME und Derivatisierung mit Diazomethan.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,2 - 2 µg/l, 5 Niveaus)
MCPD	Methylester	0,010	1,000
MCPA	Methylester	0,047	1,000
Dichlorprop	Methylester	0,059	1,000
2,4-D	Methylester	0,075	0,997
Fenoprop	Methylester	0,029	0,999
MCPB	Methylester	0,037	0,979
2,4,5-T	Methylester	0,081	0,996
2,4-DB	Methylester	0,025	1,000
Bentazon	N-Methylbentazon	0,043	1,000

Tabelle 47: Statistische Parameter für die Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon aus **Oberflächenwasser** mittels automatisierter SPME und Derivatisierung mit Diazomethan (**Fortsetzung**).

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 10 \text{ ml}$
MCPP	Methylester	9,40	6,30
MCPA	Methylester	13,26	2,58
Dichlorprop	Methylester	9,48	4,42
2,4-D	Methylester	12,32	1,33
Fenoprop	Methylester	6,42	4,14
MCPB	Methylester	9,97	12,87
2,4,5-T	Methylester	13,28	1,22
2,4-DB	Methylester	7,54	7,30
Bentazon	N-Methylbentazon	7,28	7,12

Tabelle 48: Statistische Parameter für die Bestimmung von Halogenalkancarbonsäuren aus **Oberflächenwasser** mittels manueller SPME.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (50 - 400 µg/l, 5 Niveaus)
Dalapon	Methylester	35	0,9912
TCA	Methylester	21	0,9892

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 5 \text{ ml}$
Dalapon	Methylester	19,6	0,055
TCA	Methylester	12,2	0,015

Tabelle 49: Statistische Parameter für die Bestimmung von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 aus **Oberflächenwasser** mittels automatisierter SPME.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,2 - 20 µg/l, 5 Niveaus)
Clopyralid	Methylester	0,56	0,998
Dicamba	Methylester	0,04	1,000
CL 9673	6-Chlor-4-methoxy-3-phenylpyridazin	0,86	0,991

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 8 ml
Clopyralid	Methylester	6,54	1,95
Dicamba	Methylester	7,71	9,85
CL 9673	6-Chlor-4-methoxy-3-phenylpyridazin	4,23	1,02



## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projekts sollten durch Weiterentwicklung bekannter Verfahren der Probenvorbereitung in Kombination mit neuen Techniken - insbesondere unter Einsatz der Festphasenmikroextraktion - schnelle Analysenmethoden zur empfindlichen Bestimmung polarer, für die Wasserwirtschaft relevanter, anthropogener Wasserinhaltsstoffe erarbeitet werden. Die Untersuchungen sollten dazu beitragen, die bisherigen zeitintensiven und kostspieligen Techniken der Probenvorbereitung nach Möglichkeit durch wirtschaftlichere und umweltfreundlichere Verfahren zu ersetzen.

Die dabei erarbeiteten Verfahren für die Bestimmung der untersuchten PBSM-Wirkstoffe sollten folgende Eigenschaften aufweisen:

- schnell,
- zuverlässig,
- empfindlich und
- wirtschaftlich.

Alle Versuche zur Methodenerarbeitung wurden mit Modellwässern durchgeführt, die jeweils mit den zu untersuchenden Stoffen aufgestockt waren. Als Modellwässer wurden verschiedene chlorfreie – bzw. über Aktivkohle filtrierte - Trinkwässer verwendet, um einen Praxisbezug herzustellen. Später wurden Experimente mit Oberflächenwässern durchgeführt, um auch den Einfluß von Wässern mit einer stärkeren Matrixbelastung auf die entwickelten Untersuchungsverfahren zu überprüfen.

Für eine Reihe von Phenylharnstoffderivaten sowie die PBSM-Wirkstoffe Bromacil, Carbofuran, Chloridazon, Hexazinon und Methabenzthiazuron gelang es, ein reproduzierbares und im Konzentrationsbereich zwischen 100 und 400 µg/l Wasser lineares HPLC-Verfahren einschließlich UV-Detektion für die SPME zu entwickeln. Im genannten Konzentrationsbereich nehmen die Korrelationskoeffizienten Werte von  $r > 0,998$  an. Die relativen Standardabweichungen liegen bei 4 Wiederholmessungen unterhalb von 7,5 %. Als geeignete SPME-Faser hat sich eine Faser mit 50 µm

starker Carbowax/Templated Resin-Beschichtung erwiesen. Die ermittelten Bestimmungsgrenzen liegen zwischen 2 und 80 µg/l.

Ähnlich gute Validierungsergebnisse wurden durch Kombination der HPLC mit einem massenselektiven Detektor erzielt. Die Korrelationskoeffizienten weisen bei dieser Detektionstechnik im gewählten Konzentrationsbereich Werte von  $r > 0,999$  auf und die relativen Standardabweichungen betragen bei drei Wiederholmessungen weniger als 4,5 %. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei Einsatz eines MS-Detektors für alle Verbindungen in vergleichbaren Größenordnungen wie bei Verwendung eines UV-Detektors.

Zur Beurteilung des Anreicherungsprozesses wurden ferner die Anreicherungsraten bestimmt, die eine Aussage über die absolut an der Faser angereicherten Analytmengen ermöglichen. Für die mittels HPLC untersuchten Verbindungen wiesen die Anreicherungsraten Werte zwischen 0,8 und 11 % auf.

Neben einem HPLC-SPME-Verfahren konnte für dieselben Substanzen aber auch ein GC-SPME-Verfahren erarbeitet werden, das sich nicht nur durch niedrigere Bestimmungsgrenzen auszeichnet, sondern auch den kompletten Verzicht auf organische Lösungsmittel ermöglicht.

Die Detektion erfolgte bei diesen Untersuchungen mit einem GC/MS System mit Ion-Trap-Detektor. Für 10 der 11 untersuchten Verbindungen ist die PDMS/DVB-Faser (65 µm Schichtdicke) am besten zur Anreicherung geeignet. Für die Anreicherung von Chloridazon wurde dagegen die CW/DVB-Faser (65 µm Schichtdicke) eingesetzt, wodurch die Bestimmungsgrenzen um 50 % verbessert wurden.

Mit Hilfe des GC-Verfahrens konnten wesentlich niedrigere Bestimmungsgrenzen erzielt werden, die bei den meisten Verbindungen unterhalb des Grenzwertes der TrinkwV von 0,1 µg/l liegen. Die relativen Standardabweichungen betragen bei 10 Wiederholmessungen weniger als 16 % und die Korrelationskoeffizienten aus einer 5-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 10 µg/l liegen oberhalb von 0,99. Die Anreicherungsraten weisen Werte zwischen 0,4 und 52 % auf.

Durch den Einsatz der Gaschromatographie konnte auf das aufwendige HPLC-Verfahren verzichtet werden. Eine vollständige Automatisierung des GC-Verfahrens gelang durch die Verwendung des SPME-Autosamplers vom Typ CombiPAL der Firma CTC ANALYTICS.

Für eine große Anzahl von Insektiziden und Herbiziden aus dem Bereich der Triazine, Organophosphorsäureester und Chlorpestizide konnte ebenfalls ein reproduzierbares Verfahren für die Festphasenmikroextraktion erarbeitet werden. Hinzu kamen drei Verbindungen, die beim Abbau des Atrazins (Desethylatrazin, Desisopropylatrazin) sowie des Terbutylazins (Desethylterbutylazin) entstehen. Bei massenspektrometrischer Detektion lassen sich die 19 untersuchten Verbindungen dieser Substanzklassen innerhalb eines Chromatographielaufs analysieren.

Die Untersuchungen zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen mit fünf verschiedenen Faserarten (PA, PDMS/DVB, PDMS100, Carboxen/PDMS und Carbowax/DVB) an drei unterschiedlichen Detektionssystemen (GC/MS, ECD und PND) zeigten, daß sich die PA-Faser (85 µm Schichtdicke) neben der PDMS/DVB-Faser am besten für die Analytik dieser Stoffe eignet. Die dabei ermittelten Bestimmungsgrenzen liegen für fast alle Substanzen erheblich unter dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung. Die Linearität des Verfahrens ist ebenfalls gegeben, denn die Korrelationskoeffizienten aus einer 5-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich zwischen 0,05 und 2 µg/l weisen Werte von  $r > 0,993$  auf. Die relativen Standardabweichungen der Messungen betragen bei 10 Wiederholmessungen durchschnittlich 11,3 %. Die Anreicherungsraten liegen bei einer 60minütigen Anreicherung zwischen 0,2 und 55 %. Durch Einsatz des SPME-Autosamplers *CombiPAL* war auch bei diesen Substanzen eine vollständige Automatisierung des Verfahrens möglich.

Zur Bestimmung von 1,2-Dichlorpropan sowie cis- bzw. trans-1,3-Dichlorpropen wurde ein Headspace-Verfahren für die Festphasenmikroextraktion entwickelt. Bei dieser Technik erfolgt die Anreicherung bei höheren Temperaturen im Gasraum oberhalb der Wasserprobe. Nachdem sich die Carboxen/PDMS-Faser mit einer Schichtdicke von 75 µm als zur Anreicherung der drei Verbindungen geeigneter Fasertyp herausgestellt hatte, wurden Anreicherungstemperatur und Extraktionszeit optimiert.

Eine Temperatur von 40 °C ist für die Anreicherung von cis- und trans-1,3-Dichlorpropen besonders geeignet. Auf die Anreicherung von 1,2-Dichlorpropan hat die Anreicherungstemperatur im überprüften Bereich zwischen 30 und 80 °C nur einen sehr geringen Einfluß. Die optimale Extraktionszeit beträgt 40 Minuten, bei längeren Anreicherungen wurden keine Steigerungen der Extraktionsausbeute beobachtet.

Es wurde ferner festgestellt, daß auf die Zugabe von Kochsalz zur Wasserprobe verzichtet werden kann.

Wird ein GC-System mit massenselektivem Detektor (Ion-Trap Gerät) eingesetzt, so werden Bestimmungsgrenzen unter 0,05 µg/l erreicht. Die Korrelationskoeffizienten zu einer 5-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich zwischen 0,05 und 2 µg/l weisen Werte von  $r > 0,998$  auf und die relativen Standardabweichungen betragen bei 10 Wiederholmessungen weniger als 8,5 %. Die Anreicherungsraten liegen zwischen 21 und 28 %.

Durch weitere Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sich einige Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon bei einem pH-Wert von 2 an einer PA-Faser anreichern lassen. Sowohl die Derivatisierung mit Diazomethan direkt auf der Faser als auch die Umsetzung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) im Injektor des Gaschromatographen ergaben gut reproduzierbare Ergebnisse. Die relativen Standardabweichungen bei 3 Wiederholmessungen betragen beim Diazomethanverfahren durchschnittlich 8,5 %; beim TMSH-Verfahren liegen sie unter 28 %.

Für die Derivatisierung mit Diazomethan wurde ein Verfahren entwickelt, welches die geringe Größe einer SPME-Faser berücksichtigt und gleichermaßen wirtschaftlich und umweltfreundlich ist. Die Derivatisierung mit TMSH gelingt, wenn kurz vor dem Einführen der SPME-Faser in den GC-Injektor wenige Mikroliter einer TMSH-Lösung in diesen injiziert werden.

Für die Umsetzung mit TMSH wurde außerdem ein automatisches Verfahren entwickelt, bei dem die TMSH-Lösung automatisch mit der SPME-Faserführung aufgezogen wird. Durch diesen Automatisierungsschritt konnte die Reproduzierbarkeit des Verfahrens deutlich verbessert werden. Die relativen Standardabweichungen betragen bei 3 Wiederholmessungen meist weniger als 17 %.

Die Bestimmungsgrenzen des Verfahrens liegen bei Derivatisierung mit Diazomethan zwischen 0,02 und 0,1 µg/l. Verwendet man TMSH als Reagenz, ergeben sich Werte zwischen 0,02 und 0,25 µg/l. Beide Derivatisierungstechniken liefern Anreicherungsraten zwischen 1 und 8 %. Die Korrelationskoeffizienten zu einer 5-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich zwischen 0,2 und 2 µg/l weisen sowohl beim Diazomethan als auch beim TMSH-Verfahren meist Werte von  $r > 0,98$  auf.

Alle Messungen zur Bestimmung der Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon wurden mit einem GC/MS System mit Ion-Trap Detektor durchgeführt.

Der Nachweis der Halogenalkancarbonsäuren Dalapon und Trichloressigsäure gelingt nach Anreicherung bei einem pH-Wert von 1 mittels Polyacrylatfaser. Da beide Verbindungen in ihren Molekülstrukturen einen hohen Halogenanteil aufweisen, erfolgte die Detektion mit Hilfe eines Elektronen-Einfang-Detektors (ECD). Die Derivatisierung der Säuren wurde mit Diazomethan nach dem oben beschriebenen Verfahren im 2 ml Rollrandvial durchgeführt.

Die Bestimmungsgrenzen des Verfahren betragen zwischen 12 und 30 µg/l. Diese vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenzen resultieren aus den niedrigen Anreicherungsraten von weniger als 0,1 %. Die relativen Standardabweichungen liegen bei 3 Wiederholmessungen zwischen 6 und 17,5 %. Im Konzentrationsbereich zwischen 50 und 400 µg/l weisen die Korrelationskoeffizienten einer 5-Punkt-Kalibrierung Werte von  $r > 0,994$  auf.

Zur Bestimmung von Clopyralid, Dicamba und CL 9673, dem Hydrolyseprodukt des Herbizids Pyridat, gelang die Entwicklung eines automatisierten SPME-Verfahrens, bei dem die Extraktion aus der Wasserprobe bei pH 1 mittels Polyacrylatfaser erfolgt. Für die Derivatisierung mit Diazomethan wurde ein automatisiertes Verfahren entwickelt, bei dem die zunächst voneinander getrennten Derivatisierungsreagenzien direkt vor dem Derivatisierungsschritt durch eine starke Rotationsbewegung miteinander vermischt werden, woraufhin die Bildung des Diazomethans einsetzt.

Es konnte gezeigt werden, daß mit diesem Verfahren sehr gut reproduzierbare Messungen möglich sind. Bei 3 Wiederholmessungen beträgt die relative Standardabweichung der Flächeneinheiten weniger als 6 %. Die Korrelationskoeffizienten zu einer 5-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich zwischen 0,2 und 20 µg/l weisen Werte von  $r > 0,998$  auf. Beim Dicamba wurde eine Anreicherungsrate von 10,4 % errechnet. Dies führt zu einer niedrigen Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l.

Aufgrund der niedrigen Anreicherungsraten von unter 1 % beim Clopyralid und CL 9673 ergeben sich für beide Verbindungen vergleichsweise hohe Bestimmungsgrenzen von 0,5 µg/l (Clopyralid) bzw. 0,8 µg/l (CL 9673).

Es wurden ferner zwei automatisierte Verfahren zur Bestimmung einer Reihe polarer Arzneimittelrückstände mittels SPME entwickelt. Die Anreicherung der Verbindungen erfolgte bei pH 2 mit einer Polyacrylatfaser. Im Anschluß an die Extraktion schloß

sich ein automatisierter Derivatisierungsschritt an, der entweder mit Diazomethan oder TMSH durchgeführt wurde. Chromatographie und Detektion erfolgten an einem GC/MS-System mit Ion-Trap Detektor.

Die Ergebnisse der Validierungsexperimente zeigen, daß mit beiden Derivatisierungstechniken reproduzierbare Messungen möglich sind. Die relativen Standardabweichungen betragen bei 4 Wiederholmessungen weniger als 10 %. Die Linearität ist ebenfalls gegeben, denn die Korrelationskoeffizienten zu einer 4-Punkt Kalibrierung in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,25 und 4 µg/l weisen Werte von  $r > 0,991$  auf. Die Anreicherungsraten betragen zwischen 1 und 22 %. Trotz der geringen Anreicherungsraten der polaren Stoffe Bezafibrat und Indometacin von etwa 1 % ergaben sich mit Hilfe der MS/MS-Technik jedoch auch für diese Stoffe niedrige Bestimmungsgrenzen von 0,10 bzw. 0,12 µg/l.

In Analogie zur automatisierten Bestimmung der polaren Arzneimittelrückstände nach Derivatisierung mit Diazomethan wurden einige Phenylsulfonamide mittels SPME untersucht. Auch hier erfolgte eine Anreicherung der Verbindungen mit Hilfe der Polyacrylatfaser bei pH 2. Unter Einsatz der MS/MS-Technik betragen die Bestimmungsgrenzen zwischen 0,07 und 0,7 µg/l. Die relativen Standardabweichungen liegen nach 10 Wiederholmessungen zwischen 3 und 12 %. Alle Verbindungen zeigen im gewählten Konzentrationsbereich ein lineares Verhalten, die Korrelationskoeffizienten weisen Werte von  $r > 0,99$  auf.

Aufgrund ihrer hohen Polarität und der damit verbundenen guten Wasserlöslichkeit konnten die PBSM-Wirkstoffe Aldicarb, Amitrol, Dimethoat, Dikegulac sowie dessen Metabolit Diaceton-L-Sorbose, Glyphosat und dessen Abbauprodukt AMPA mit keinem der untersuchten Fasermaterialien direkt aus den Wasserproben extrahiert werden. Bei einigen dieser Verbindungen wurde daher versucht, die Polarität vor der Extraktion durch Derivatisierung mit gängigen Derivatisierungsreagenzien herabzusetzen. Trotz dieser Experimente gelang die Anreicherung der Derivatisierungsprodukte mittels SPME nicht.

Bei Glyphosat und AMPA wurde das 9-Fluorenylmethylchloroformiat (FMOCCI) zur Derivatisierung in der Wasserprobe eingesetzt. Obwohl die Umsetzung beider Verbindungen mit FMOCCI grundsätzlich möglich ist, konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden.

Die Anreicherung besonders wasserlöslicher Verbindungen könnte durch Verwendung neuer Fasermaterialien (beispielsweise auf Ionenaustauscherbasis) erreicht werden. Bisher sind solche Faserbeschichtungen jedoch nicht erhältlich. Ferner wäre es denkbar, die Polarität dieser Substanz durch eine Umsetzung in der Wasserprobe mit weiteren, bisher noch nicht untersuchten Derivatisierungsreagenzien so weit herabzusetzen, daß eine Anreicherung in der Wasserprobe gelingt.

Bei den Experimenten mit stärker matrixbelasteten Wässern wurden für die untersuchten Verbindungen etwas höhere Bestimmungsgrenzen erzielt als dies zuvor bei den aktivkohlegefilterten Modellwässern aus Trinkwasser der Fall war. Dennoch liegen die Werte bei den meisten Verbindungen immer noch unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/l, der für Oberflächenwässer allerdings keine rechtliche Bedeutung besitzt.

Auf Linearität und Reproduzierbarkeit der Analysenverfahren hat die stärkere Matrixbelastung der verwendeten Oberflächenwässer keinen Einfluß, denn sowohl die Korrelationskoeffizienten als auch die relativen Standardabweichungen waren sehr gut mit denen vergleichbar, die zuvor mit aktivkohlegefiltertem Trinkwasser erhalten wurden. Auch bei den Anreicherungsraten waren nur geringe Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Modellwässern zu beobachten.

Bei den Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Festphasenmikroextraktion zur empfindlichen Bestimmung einer großen Anzahl polarer, für die Wasserwirtschaft relevanter, anthropogener Wasserinhaltsstoffe geeignet ist. Während die Extraktion von mittel- und schwachpolaren Stoffen meist problemlos möglich ist, gelingt die Anreicherung von besonders polaren Verbindungen wie beispielsweise Carbonsäuren nur, wenn der pH-Wert der Wasserprobe vor der Extraktion herabgesetzt wird. Dann sind jedoch auch für diese Verbindungen sehr empfindliche Messungen möglich.

Läßt sich die Polarität der anzureichernden Verbindungen nicht durch Variation der Randbedingungen verringern, so ist die Extraktion mit den kommerziell erhältlichen Fasermaterialien nicht ohne weiteres möglich. Eine Verringerung der Polarität durch eine geeignete Derivatisierung der entsprechenden Substanzen in der Wasserprobe gelang jedoch nur ansatzweise.

## 5 Fazit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, kostengünstige und umweltfreundliche Analysenmethoden zur schnellen, sicheren und empfindlichen Bestimmung polarer, anthropogener Wasserinhaltsstoffe unter Einsatz der Festphasenmikroextraktion zu entwickeln. Die neuen Verfahren sollten geeignet sein, bestehende, zum Teil sehr zeitintensive und kostspielige Probenvorbereitungstechniken einschließende Methoden vollständig zu ersetzen.

Im Rahmen der Arbeit gelang die Entwicklung empfindlicher Analysenverfahren für die Festphasenmikroextraktion zur Bestimmung von über 60, aus verschiedenen Substanzklassen stammenden Verbindungen, mit deren Auftreten in aus Oberflächenwässern gewonnenen Trinkwässern gerechnet werden muß.

Durch die Entwicklung von unterschiedlichen Derivatisierungstechniken konnte die Liste der mittels Festphasenmikroextraktion analysierbaren Stoffe um zahlreiche Verbindungen erweitert werden.

Die erarbeiteten Verfahren sind schneller als bestehende, d.h. es können mehr Proben pro Zeiteinheit bearbeitet werden. Neben der Effizienzsteigerung zeichnen sich die Methoden auch dadurch aus, daß sie den herkömmlichen Techniken auch in ökologischer und ökonomischer Hinsicht überlegen sind. Bei Anwendung der entwickelten Verfahren kann auf den Einsatz organischer, teilweise toxischer Lösungsmittel verzichtet werden. Dadurch werden erhebliche Kosten eingespart, da die für bestehende Probenaufbereitungstechniken benötigten Lösungsmittelmengen weder erworben noch entsorgt werden müssen. Somit wird eine unnötige Umweltbelastung vermieden.

Die zur Extraktion eingesetzten Polymerfasern sind bis zu 100 mal verwendbar. Daher können die Aufwendungen für Anschaffung und Entsorgung der bei herkömmlichen Extraktionstechniken eingesetzten Einwegmaterialien deutlich reduziert werden, was zu einer weiteren Absenkung der Kosten beiträgt. Der Verzicht auf diese Einwegmaterialien führt darüber hinaus zu einer geringeren Umweltbelastung.

Da die entwickelten Analysenverfahren nicht zuletzt aufgrund ihres hohen Automatisierungsgrads sehr wenige manuelle Arbeiten erfordern, kann auch Arbeitszeit eingespart werden.



Ein weiterer Vorteil dieser Analysenverfahren ist, daß von jeder Wasserprobe nur wenige Milliliter benötigt werden. Es besteht somit die Möglichkeit, die benötigten Probenvolumina auf ein Minimum zu reduzieren. Probentransport, Lagerung und Kühlung werden dadurch wesentlich vereinfacht.

Aufgrund der sehr guten Validierungsergebnisse werden die entwickelten Analysenverfahren in die Routineanalytik der organischen Spurenanalytik im IWW integriert. Außerdem wird zur Zeit darüber nachgedacht, ob Methoden der Festphasenmikroextraktion zur Bestimmung von ausgewählten prioritären Pflanzenschutzmitteln nicht auch zur Normung vorgeschlagen werden können. Hierdurch würde die Akzeptanz der Festphasenmikroextraktion erhöht und deren Verbreitung und Anwendung auch in anderen Laboratorien gefördert.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Beschreibung der Untersuchungsverfahren

#### 6.1.1 *Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 1*

##### 6.1.1.1 Analysenverfahren mittels manueller SPME und HPLC

In ein 10 ml Probengläschen wurden 3,0 g Natriumchlorid, ein Rührkern sowie 10 ml des zu untersuchenden Wassers gegeben. Vor der Anreicherung wurde die SPME-Faser für 15 Minuten in Acetonitril konditioniert, um auch für nachfolgende Messungen gleiche Bedingungen zu schaffen.

Nach der Fixierung des Gläschens auf einem Magnetrührer wurde die Faser zur Anreicherung bei maximaler Rührgeschwindigkeit für 60 Minuten in die Lösung getaucht. Hierbei war darauf zu achten, daß sich die Faser in Randnähe des Gläschens befand, da die Rühreffizienz hier am größten ist und sichergestellt werden kann, daß die Faser vollständig in die Lösung eintaucht.

Nach Ablauf der Extraktionszeit wurde die Faser entnommen und sofort in ein Spezialvial (siehe Abbildung 6 auf Seite 23) gegeben, in dem sich bereits 70 µl Desorptionsmittel Isopropanol bzw. Aceton befanden. Nach einer Desorptionszeit von 15 Minuten wurde die Faser entnommen und konnte für weitere Anreicherungen vorbereitet werden.

Im folgenden Schritt wurde das Desorptionsmittel im Stickstoffstrom bis zur Trockne entfernt. Danach wurde der Rückstand in 30 µl Acetonitril/Wasser-Gemisch (v/v = 50/50) aufgenommen und das Vial verschlossen.

##### 6.1.1.2 Analysenverfahren mittels automatisierter SPME und GC

In ein mit 2,4 g Natriumchlorid bestücktes 10 ml Probengläschen wurden 8 ml des zu untersuchenden Wassers gegeben. Das Gläschen wurde daraufhin mit einem Septum dicht verschlossen und auf das Probentablett des Autosamplers gestellt.

Alle weiteren Programmschritte (Lösen des Salzes, Konditionierung der Faser, Transport der Vials zur Schüttelvorrichtung, Anreicherung, Injektion und Rücktransport der Vials) wurden nach entsprechender Programmierung des Probengebers automatisch durchgeführt. Die Konditionierung der SPME-Faser erfolgte für 10 Minuten in einer speziell zu diesem Zweck konstruierten Ausheizvorrichtung bei 250 °C, um auch für nachfolgende Messungen gleiche Bedingungen zu schaffen und eventuell anhaftende Verunreinigungen zu entfernen.

Vier Minuten nach der Injektion wurde das Split-Ventil geöffnet, um den Injektor unter Schonung der Kapillarsäule von Verunreinigungen zu befreien. Damit gleichzeitig eine Reinigung der SPME-Faser stattfinden kann, verblieb diese für insgesamt 10 Minuten im Injektor.

### *6.1.2 Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 2*

#### *6.1.2.1 Analysenverfahren mittels manueller SPME und GC*

In ein 10 ml Probengläschen wurden 1,5 g Natriumchlorid, ein Rührkern sowie 5 ml des zu untersuchenden Wassers gegeben. Das Probengläschen wurde daraufhin zur Entfernung entstandener Luftbläschen kurz (etwa 20 Sekunden) in ein nicht temperiertes Ultraschallbad gestellt.

Vor der Anreicherung wurde die SPME-Faser für 10 Minuten in einem GC-Injektor oder einer sonstigen Ausheizvorrichtung konditioniert. Die dabei eingestellte Temperatur richtete sich nach dem verwendeten Fasermaterial (siehe Tabelle 50 auf Seite 166). Verwendet wurde die jeweilige Konditionierungstemperatur (bei der PA-Faser beispielsweise 300 °C).

Nach der Fixierung des Gläschens auf einem Magnetrührer wurde die Faser zur Anreicherung bei maximaler Rührgeschwindigkeit für 60 Minuten in die Lösung getaucht.

Nach Abschluß der Anreicherungszeit wurde die Faser entnommen, sofort in den GC-Injektor eingeführt und der Chromatographieprozeß gestartet. Nach vier Minuten wurde das Split-Ventil geöffnet, die SPME-Faser verblieb für insgesamt 10 Minuten im Injektor.

#### *6.1.2.2 Analysenverfahren mittels automatisierter SPME und GC*

Die Durchführung der Analyse von Substanzen der Gruppe 2 mittels automatisierter SPME mit anschließender Gaschromatographie entspricht exakt der in Kapitel 6.1.1.2 (Seite 134) beschriebenen Vorgehensweise.

### 6.1.3 Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 3

In ein 10 ml Probengläschen wurden 5 ml des zu untersuchenden Wassers gegeben. Das Gläschen wurde daraufhin mit einem Septum dicht verschlossen und auf das Probentablett des Autosamplers gestellt.

Die Konditionierung der SPME-Faser erfolgte für 10 Minuten in einer speziell zu diesem Zweck konstruierten Ausheizvorrichtung bei 250 °C. Fünf Minuten nach der Injektion wurde das Split-Ventil geöffnet, die SPME-Faser verblieb für insgesamt 10 Minuten im Injektor.

### 6.1.4 Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 4

#### 6.1.4.1 Analysenverfahren für Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon mittels SPME und GC

Es werden 10 µl einer Lösung mit 1 mg/l an Phenoxyalkancarbonsäuren bzw. Bentazon zu 10 ml eines über Aktivkohle gereinigten Trinkwassers gegeben. Die Konzentration in der resultierenden Wasserprobe beträgt somit 1 µg/l.

Nach Ansäuern mit 25%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2,0 und Zusatz von 4 g Natriumchlorid erfolgt eine 45minütige Anreicherung an einer Polyacrylatfaser.

Derivatisierung mit Diazomethan:

Für jede Derivatisierung wird ein 2 ml Vial mit einem 200 µl Mikroeinsatz bestückt und dieser mit ca. 3 mg Diazald befüllt. Nach dem Verschließen des Vials mit einem Septum werden direkt vor dem Derivatisierungsschritt jeweils 15 µl einer 40%igen Kalilauge sowie einer Mischung von Diethylether und Diethylenglykolmonoethylether (v/v = 50/50) zugegeben, woraufhin die Bildung von Diazomethan einsetzt. Die Faser wird dem Gasraum über der Lösung ausgesetzt und verbleibt dort für 10 min. Die Faser wird entnommen und sofort in den GC-Injektor eingeführt.

Zur Beseitigung des überschüssigen Diazomethans werden nach Entnahme der Faser 100 µl 10%ige Essigsäure in das Vial gegeben.

Das Öffnen des Split-Ventils erfolgt nach fünf Minuten. Nach dieser Zeit wird auch die Faser aus dem Injektor entnommen und für 10 Minuten bei 300 °C ausgeheizt.

Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH):

Kurz vor Beendigung der Anreicherungszeit wurden 2 µl der 0,2 molaren, methanolischen TMSH-Lösung in den Injektor des Gaschromatographen injiziert. Unmittelbar danach wurde die SPME-Faser in den Injektor eingeführt. Die Splitöffnung am Injektor erfolgt nach fünf Minuten. Nach 10 Minuten wurde die Faser wieder entnommen und zur Vorbereitung für die nächste Anreicherung 10 min bei 300 °C ausgeheizt.

#### 6.1.4.2 Analysenverfahren für Halogenalkancarbonsäuren mittels manueller SPME und GC

In ein 10 ml Probengläschen werden 5 ml der zu untersuchenden Wasserprobe und 1,5 g Natriumchlorid gegeben. Nach dem kräftigen Durchmischen der Lösung wird mit 12,5%iger Salzsäure ein pH-Wert von 1 eingestellt. Daraufhin wird die Polyacrylatfaser in die Probenlösung eingetaucht und im Anschluß an eine 60minütige Extraktionszeit wieder entnommen.

Für jede Anreicherung wird jeweils Derivatisierungsgefäß vorbereitet, indem ca. 3 mg Diazald in den 200 µl-Einsatz eines 2 ml Rollrandvials gefüllt werden und das Vial mit einer Bördelkappe verkapselt wird.

Unmittelbar vor dem Derivatisierungsschritt werden mit einer Mikroliterspritze jeweils 15 µl einer 40%igen Kalilauge sowie eine Mischung von Diethylether und Diethylenglykolmonoethylether (v/v = 50/50) zugegeben, woraufhin die Bildung von Diazomethan einsetzt. Die Faser wird dem Gasraum über der Lösung ausgesetzt und verbleibt dort für 10 min. Nach Ablauf der Derivatisierungszeit wird die Faser entnommen und sofort in den GC-Injektor eingeführt und verbleibt dort für weitere 10 Minuten.

Zur Beseitigung des überschüssigen Diazomethans werden nach Entnahme der Faser 100 µl 10%ige Essigsäure in das Derivatisierungsvial gegeben.

#### 6.1.4.3 Analysenverfahren für weitere Verbindungen der Gruppe 4 mittels automatisierter SPME und GC

In ein 10 ml Probengläschen werden 2,4 g Natriumchlorid und 8 ml der mit konz. HCl auf einen pH-Wert von 1 eingestellten Wasserprobe gegeben. Nach dem Lösen des Salzes wird das Gläschen auf den Probenteller des Probengebers gestellt.

In ein weiteres 10 ml Rollrandvial werden 0,5 ml Kalilauge und 0,5 ml der Ethermischung aus Diethylether und Diethylenglykolmonoethylether pipettiert. Ferner werden etwa 0,5 mg Diazald in die abgetrennte Spitze eines 200 µl-Mikroeinsatzes gefüllt und mittels einer aus Edelstahldraht gebogenen Halterung im Innern des Gefäßes von der Flüssigkeit getrennt gehalten. Die verschlossenen Gefäße werden dann auf dem Probentablett des Autosamplers in einer zweiten Reihe jeweils neben den Proben aufgestellt.

#### 6.1.5 *Analysenverfahren zur Bestimmung polarer Arzneimittelrückstände mittels automatisierter SPME und GC*

In ein 10 ml Probengläschen werden 2,4 g Natriumchlorid und 8 ml der mit konz. HCl auf einen pH-Wert von 2 eingestellten Wasserprobe gegeben. Nach dem Lösen des Salzes wird das Gläschen auf den Probenteller des Probengebers gestellt.

Für die Derivatisierungen mit Diazomethan werden 0,5 ml Kalilauge und 0,5 ml der Ethermischung aus Diethylether und Diethylenglykolmonoethylether in ein weiteres 10 ml Rollrandvial pipettiert. Ferner werden etwa 0,5 mg Diazald in die abgetrennte Spitze eines 200 µl-Mikroeinsatzes gefüllt und mittels einer aus Edelstahldraht gebogenen Halterung im Innern des Gefäßes von der Flüssigkeit getrennt gehalten. Die verschlossenen Gefäße werden dann auf dem Probentablett des Autosamplers in einer zweiten Reihe jeweils neben den Proben aufgestellt.

Für die Derivatisierungen mit TMSH muß ein kleines 2 ml Rollrandvial, welches zuvor mit einer 0,2 molaren, methanolischen TMSH-Lösung befüllt wurde, auf dem Probenteller des Autosamplers bereitgestellt werden.

### 6.1.6 Analysenverfahren zur Bestimmung von Phenylsulfonamiden

#### 6.1.6.1 Verfahren zur Bestimmung von Phenylsulfonamiden mittels automatisierter SPME und GC

In ein 10 ml Probengläschen werden 2,4 g Natriumchlorid und 8 ml der mit 25%iger HCl auf einen pH-Wert von 2 eingestellten Wasserprobe gegeben. Nach dem Lösen des Salzes wird das Gläschen auf den Probenteller des Probengebers gestellt.

Für die Derivatisierungen mit Diazomethan werden 0,5 ml Kalilauge und 0,5 ml der Ethermischung aus Diethylether und Diethylenglykolmonoethylether in ein weiteres 10 ml Rollrandvial pipettiert. Ferner werden etwa 0,5 mg Diazald in die abgetrennte Spitze eines 200 µl-Mikroeinsatzes gefüllt und mittels einer aus Edelstahl draht gebogenen Halterung im Innern des Gefäßes von der Flüssigkeit getrennt gehalten. Die verschlossenen Gefäße werden dann auf dem Probentablett des Autosamplers in einer zweiten Reihe jeweils neben den Proben aufgestellt.

#### 6.1.6.2 Verfahren zur Bestimmung von Phenylsulfonamiden mittels Festphasenextraktion und GC

Die zu untersuchende, gegebenenfalls über einen Glasfaserfilter filtrierte Wasserprobe wird mit 12,5%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Nach Vorkonditionierung der Festphasenkartuschen mit 4x3 ml Aceton und 4x3 ml aktivkohlegefiltertem Wasser wird die Wasserprobe im Wasserstrahlvakuum durch das Adsorbensmaterial gezogen, welches im Anschluß getrocknet wird.

Nach dem Trocknungsprozeß erfolgt die Elution der angereicherten Analyten mit 4x1 ml Aceton, wobei der erste Milliliter 30 Minuten einwirken muß. In das bis auf etwa 200 µl im Stickstoffstrom eingeengte Eluat wird frisch generiertes Diazomethan (hergestellt durch die Zugabe von 300 mg N-Methyl-N-nitroso-4-toluolsulfonamid zu 5 ml 40%iger KOH und 5 ml einer Mischung aus Diethylether und Diethylenglykolmonoethylether im Verhältnis 1:1) eingeleitet.

Überschüssiges Diazomethan wird durch Einleiten von Stickstoff entfernt und nach Überführen der Derivate in ein mit Mikroeinsatz versehenes Rollrandvial und Auffüllen mit Aceton auf 200 µl werden die Vials auf das Probentablett des Autosamplers gestellt und es wird die gaschromatographische Analyse gestartet.

### 6.1.7 Versuchsbeschreibungen zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 5

#### 6.1.7.1 Glyphosat und AMPA

Derivatisierung mit 9-Fluorenylmethylchloroformiat (FMOCCI):

In ein mit 1,5 g NaCl und einem Rührkern versehenes 10 ml Probengläschen wurden 5 ml der zu untersuchenden Wasserprobe gegeben. Nachdem das Kochsalz mit Hilfe des Magnetrührers vollständig gelöst wurde, erfolgte die Zugabe von 0,4 ml des Boratpuffers (Palitsch-Puffer), der sich folgendermaßen zusammensetzt:

Lösung A: 19,108 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  (mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1000 ml auffüllen)

Lösung B: 12,404 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 2,925 g NaCl (mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1000 ml auffüllen)

Gleiche Volumina an Lösung A und B wurden zusammengegeben und mit 20%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt.

Nachdem die Probelösung kräftig durchmischt wurde, erfolgte die Zugabe von 50  $\mu\text{l}$  der 1,6%igen acetonischen FMOCCI-Lösung (16 mg FMOCCI ad 1 ml Aceton), woraufhin die Probe erneut durchmischt und für etwa 12 Stunden bei Raumtemperatur an einem dunklen Ort aufbewahrt wurde.

Vor der Anreicherung wurde die Probelösung mit 12,5%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Die Konditionierung der SPME-Faser erfolgte für jeweils 5 Minuten in Methanol und in aktivkohlegefiltertem Trinkwasser, um auch für nachfolgende Messungen gleiche Bedingungen zu schaffen.

Nach der Fixierung des Gläschens auf einem Magnetrührer wurde die Faser zur Anreicherung bei maximaler Rührgeschwindigkeit für 60 Minuten in die Lösung getaucht. Hierbei war darauf zu achten, daß sich die Faser in Randnähe des Gläschens befand, da einerseits die Rühreffizienz hier am größten ist und andererseits leichter sichergestellt werden kann, daß die Faser vollständig in die Lösung eintaucht.

Nach Ablauf der Extraktionszeit wurde die Faser entnommen und sofort in ein Spezialvial (siehe Abbildung 6 auf Seite 23) gegeben, in dem sich bereits 70  $\mu\text{l}$  Isopropanol befanden. Nach einer Desorptionszeit von 15 Minuten wurde die Faser entnommen und konnte für weitere Anreicherungen vorbereitet werden.



Im folgenden Schritt wurde das Isopropanol im Stickstoffstrom bis zur Trockne entfernt. Danach wurde der Rückstand in 30 µl Methanol/Wasser-Gemisch (v/v = 50/50) aufgenommen und das Vial verschlossen.

Derivatisierung mit Essigsäureanhydrid:

20 ml der zu untersuchenden Wasserprobe wurden in einem 50 ml Meßkolben mit einer Spatelspitze  $\text{NaHCO}_3$  sowie 0,5 ml Essigsäureanhydrid versetzt und kräftig geschüttelt.

Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten erfolgte die flüssig-flüssig-Extraktion mit insgesamt 9 ml Ethylacetat (6 ml im ersten und 3 ml im zweiten Extraktionsschritt). Die organischen Phasen wurden in einem Reagenzglas gesammelt und im Stickstoffstrom auf ein Volumen von etwa 200 µl reduziert und in ein GC-Vial mit Mikroeinsatz überführt.

In den Chromatogrammen konnten keine Reaktionsprodukte vom Glyphosat bzw. AMPA nachgewiesen werden.

#### 6.1.7.2 Amitrol

Derivatisierung mit Trichlorethylchlorformiat (TCECF):

10 ml Wasserprobe mit einem Amitrolgehalt von 50 mg/l wurden mit 0,2 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  alkalisch gestellt, mit 20 µl einer Lösung von TCECF in tert.-Butylmethylether versetzt und 30 min gerührt. Nach Extraktion mit zweimal 4 ml Ethylacetat und Einengen des Extrakts auf 200 µl konnte neben dem TCECF kein Derivatisierungsprodukt nachgewiesen werden.

Derivatisierung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (DNFB):

10 ml Wasserprobe mit einem Amitrolgehalt von 50 mg/l wurden mit 0,3 g Dinatrium-tetraborat  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ , mit 0,5 ml einer 4%igen Lösung von DNFB in Dioxan versetzt und 30 min bei 60 °C im verschlossenen Headspace-Vial gerührt. Auch hier konnte nach erfolgter flüssig-flüssig-Extraktion mit Ethylacetat kein Derivatisierungsprodukt im Extrakt nachgewiesen werden.

#### 6.1.7.3 Dimethoat

In ein mit 2,4 g NaCl beschicktes 10 ml Glasvial wurden 8 ml der zu untersuchenden Wasserprobe gegeben. Das Gläschen wurde daraufhin mit einem Septum dicht verschlossen und auf das Probentablett des Autosamplers gestellt.

Die Konditionierung der SPME-Faser erfolgte für 10 Minuten in einer speziell zu diesem Zweck konstruierten Ausheizvorrichtung bei 255 °C. Fünf Minuten nach der Injektion wurde das Split-Ventil geöffnet, die SPME-Faser verblieb für insgesamt 10 Minuten im Injektor.

#### 6.2 Probenahme und Aufarbeitung von Oberflächenwasser als Modellwasser

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der entwickelten Verfahren wurden die entsprechenden Validierungsexperimente mit einem matrixbelasteten Oberflächenwasser wiederholt. Hierzu wurde aus der Ruhr (Entnahmestelle: RWW, Wassergewinnung Styrum Ost) eine Schöpfprobe genommen und in 1 L Flaschen abgefüllt.

Das Oberflächenwasser wurde unmittelbar nach der Probenahme im Wasserstrahlvakuum durch ein Glasfaserfilter (Firma Sartorius, Best.-Nr. 13400) filtriert und anschließend mit den jeweiligen Standardlösungen aufgestockt.

Die Verfahrenskenndaten wurden dann unter Einbeziehung der optimierten SPME- und Chromatographie-Parameter ermittelt.

### 6.3 Verwendete Geräte und Meßbedingungen

In den folgenden Kapiteln 6.3.1-6.3.11 werden die verwendeten Geräte und Meßbedingungen aller durchgeführten Untersuchungen aufgeführt.

#### 6.3.1 Untersuchungen: Gruppe 1

##### 6.3.1.1 Optimierung der chromatographischen Bedingungen

HPLC-Anlage: 1090 Liquid Chromatograph, HEWLETT PACKARD  
 1090 Series II Liquid Chromatograph, HEWLETT PACKARD  
 Detektor: UV-DAD, HEWLETT PACKARD  
 Schichtdicke: 6 mm  
 Meßwellenlängen: 230, 245, 250 und 275 nm  
 Säulenofen: Mistral, SPARK, Holland  
 Säulentemperatur: 41 °C  
 HPLC-Säule: Superspher 60 RP Select B, Korngröße 4 µm, MERCK  
 Hypersil ODS, Korngröße 3 µm, KNAUER  
 Säulenmaße: Länge 250 mm, Innendurchmesser 4 mm  
 Fließmittel: Acetonitril (A)/ Wasser (B) (PROMOCHEM, HPLC-Qualität)  
 Das Wasser wurde mit 25 ml Acetonitril pro Liter dotiert.

Fließmittelgradient:

Superspher 60, RP Select B		Hypersil ODS	
Zeit [min]	Eluent A / B [%]	Zeit [min]	Eluent A / B [%]
0,0	20 / 80	0,0	15 / 85
40,0	40 / 60	30,0	40 / 60
42,5	95 / 5	46,0	75 / 25
47,5	95 / 5	48,0	75 / 25
50,0	20 / 80	52,5	95 / 5
55,0	20 / 80	58,0	95 / 5
		61,0	15 / 85
		65,0	15 / 85

Injektionsvolumen: 20 µl  
 Fluß: 0,8 ml/min  
 Datenaufnahme: 40 Minuten

## 6.3.1.2 Kombination der SPME mit der HPLC durch Desorption in 70 µl

Acetonitril/Wasser (v/v = 50/50)

HPLC-Anlage: 1090 Liquid Chromatograph, HEWLETT PACKARD  
 1090 Series II Liquid Chromatograph, HEWLETT PACKARD  
 Detektor: UV-DAD, HEWLETT PACKARD  
 Schichtdicke: 6 mm  
 Meßwellenlängen: 230, 245, 250 und 275 nm  
 Säulenofen: Mistral, SPARK, Holland  
 Säulentemperatur: 41 °C  
 HPLC-Säule: Superspher 60 RP Select B, Korngröße 4 µm, MERCK  
 Säulenmaße: Länge 250 mm, Innendurchmesser 4 mm  
 Fließmittel: Acetonitril (A)/ Wasser (B) (PROMOCHEM, HPLC-Qualität)  
 Das Wasser wird mit 25 ml Acetonitril pro Liter dotiert.

Fließmittelgradient:

Zeit [min]	Eluent A / B [%]
0,0	20 / 80
40,0	40 / 60
42,5	95 / 5
47,5	95 / 5
50,0	20 / 80
55,0	20 / 80

Injektionsvolumen: 25 µl  
 Fluß: 0,8 ml/min  
 Datenaufnahme: 40 Minuten

SPME-Fasermaterial: Carbowax/TPR  
 Probengefäß: 10 ml  
 Probevolumen: 10,0 ml  
 Kochsalzmenge: 3,0 g  
 Rührgeschwindigkeit: 1100 U/min  
 Rührstäbchen: Länge 15 mm, Durchmesser 6 mm, Teflonbeschichtung  
 Anreicherungszeit: 60 Minuten  
 Anreicherungstemperatur: Raumtemperatur  
 Desorptionsmittel: Acetonitril / Wasser (v/v = 50/50)  
 Desorptionsvolumen: 70 µl  
 Desorptionszeit: 15 Minuten  
 Spülen der Faser: 5 Minuten mit Acetonitril, 5 Minuten mit Wasser

### 6.3.1.3 Optimierte Meßbedingungen für die flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen mittels SPME

HPLC-Anlage: 1090 Liquid Chromatograph, HEWLETT PACKARD  
 1090 Series II Liquid Chromatograph, HEWLETT PACKARD  
 Detektor: UV-DAD, HEWLETT PACKARD  
 Schichtdicke: 10 mm  
 Meßwellenlängen: 230, 245, 250 und 275 nm  
 Säulenofen: Mistral, SPARK, Holland  
 Säulentemperatur: 41 °C  
 HPLC-Säule: Superspher 60 RP Select B, Korngröße 4 µm, MERCK  
 Säulenmaße: Länge 250 mm, Innendurchmesser 3 mm  
 Fließmittel: Acetonitril (A)/ Wasser (B) (PROMOCHEM, HPLC-Qualität)  
 Das Wasser wird mit 25 ml Acetonitril pro Liter dotiert.

Fließmittelgradient:

Zeit [min]	Gradient A / B [%]
0,0	20 / 80
40,0	40 / 60
42,5	95 / 5
47,5	95 / 5
50,0	20 / 80
55,0	20 / 80

Injektionsvolumen: 25 µl  
 Fluß: 0,8 ml/min  
 Datenaufnahme: 40 Minuten

SPME-Fasermaterial: Carbowax/TPR  
 Probengefäß: 10 ml  
 Probevolumen: 10,0 ml  
 Kochsalzmenge: 3,0 g  
 Rührgeschwindigkeit: 1100 U/min  
 Rührstäbchen: Länge 15 mm, Durchmesser 6 mm, Teflonbeschichtung  
 Anreicherungszeit: 60 Minuten  
 Anreicherungstemperatur: Raumtemperatur  
 Desorptionsmittel: Isopropanol (zur Rückstandsanalyse, PROMOCHEM)  
 Desorptionsvolumen: 70 µl  
 Desorptionszeit: 15 Minuten  
 Lösungsmittelreduzierung: bis zur Trockne im Stickstoffstrom, Wiederaufnahme des Rückstands in 30 µl Acetonitril / Wasser (v/v = 50/50)  
 Spülen der Faser: 5 Minuten mit Acetonitril, 5 Minuten mit Wasser

## 6.3.1.4 Messungen mittels HPLC/MS

MS-Detektor: Esquire~LC, BRUKER  
 Ionenquellen: Electrospray Accessory G1948A, HEWLETT PACKARD  
 APCI Accessory G1947A, HEWLETT PACKARD  
 Stickstoffgenerator: Model 75-72, WHATMAN  
 Spritzenpumpe: 74900 series, COLE PARMER INSTRUMENT COMPANY  
 Spritze: GASTIGHT #1725 Spritze (250 µl), HAMILTON  
 HPLC-Pumpe: Bin Pump G1312A, 1100 Series, HEWLETT PACKARD  
 Säulentemperatur: 41 °C  
 HPLC-Säule: Superspher 60, RP Select B, Korngröße 4 µm, MERCK  
 Säulenmaße: Länge 250 mm, Innendurchmesser 3 mm  
 Fließmittel: Acetonitril (A)/ 1%ige Essigsäure (B)  
 Das Wasser wird mit 25 ml Acetonitril pro Liter dotiert.

Fließmittelgradient:

Zeit [min]	Gradient A / B [%]
0,0	20 / 80
40,0	40 / 60
42,5	95 / 5
47,5	95 / 5
50,0	20 / 80
55,0	20 / 80

Injektionsvolumen: 20 µl  
 Fluß: 0,8 ml/min  
 Datenaufnahme: 36 Minuten  
 Datensystem: Kayak XA PC Workstation mit Windows NT  
 Software: HP Chemstation for LC Rev. A.06.01 (403)  
 Esquire Control Version 4.68  
 Bruker DataAnalysis Esquire~LC 1.6m

Meßbedingungen:

Parameter	ESI	APCI
Polarität	positiv	positiv
Trap Drive	30	30
Octopole	3,5 V	3,5 V
Octopole D	3,0 V	3,0 V
Octopole RF Amplitude	200 Vpp	200 Vpp
Lens 1	-5,0 V	-5,0 V
Lens 2	-60,0 V	-60,0 V
HV End Plate Offset	-500 V	-500 V
HV Capillary	-4000 V	-4000 V
Dry Temp.	300 °C	300 °C
Dry Gas	10 l/min	5 l/min
Nebulizer	30 psi	65 psi
Scanbereich	50 – 280 m/z	50 – 280 m/z
HV Corona	-	2800 V
APCI Temp	-	300 °C

Verbindung	Skim 1 [V]	Skim 2 [V]	Cap Exit Offset [V]	MS/MS Targetion [m/z]	Fragmentierungs- spannung [V]	Zur Auswertung verwendete Fragmentionen [m/z]
Bromacil	18	10	30	260	0,60	204
Carbofuran	20	10	40	222	0,75	123, 165
Chloridazon	38	10	30	-	-	221*
Chlortoluron	25	10	65	213	0,65	72
Diuron	36	10	35	233	0,65	72
Hexazinon	20	10	65	253	0,70	171
Isoproturon	30	10	45	207	0,70	72, 165
Methabenzthiazuron	22	10	45	222	0,65	165
Metobromuron	22	10	45	260	0,70	148, 172
Metoxuron	20	10	35	229	0,70	72
Monuron	25	10	15	199	0,65	72

\* bei dieser Verbindung wurde das Molekülion mit der Masse von m/z = 221 verwendet

## 6.3.1.5 Optimierung der chromatographischen Bedingungen

GC/MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
Ionisierungsart:	Elektronenstoß, 70 eV
Massenbereich:	50 - 450 m/z
Datenaufnahme:	0,5 Sekunden pro Scan
PTV-System:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD
Autosampler:	A200 S, FINNIGAN MAT
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (4 min) Equilibration time: 30 Sekunden Anfangstemperatur: 60 °C Heizrate: 12 °C/s Endtemperatur: 280 °C Endzeit: 35 min EPC-Programm: 14 – 24 psi
GC-Säule:	DB5, J & W SCIENTIFIC (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Trärgas:	Helium; 1,0 ml/min
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 60 °C Haltezeit 1: 4 min Heizrate 1: 8 °C/min Endtemperatur 1: 200 °C Haltezeit 2: 0 min Heizrate 2: 10 °C/min Endtemperatur 2: 300 °C Haltezeit 3: 2 min
Injektionsvolumen:	1 µl



### 6.3.1.6 Massenspektrometrische Messungen mittels Schubstange

MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
Ionisierungsart:	Elektronenstoß, 70 eV
Massenbereich:	50 - 450 m/z
Datenaufnahme:	5 Sekunden pro Scan
Schubstange:	DPC (Direct Probe Controller), FINNIGAN MAT
	Anfangstemperatur: 30 °C
	Haltezeit 1: 30 Sekunden
	Heizrate 1: 40 °C/min
	Endtemperatur 1: 200 °C
	Haltezeit 2: 0 Sekunden
	Heizrate 2: 150 °C/min
	Endtemperatur 2: 400 °C
	Haltezeit 3: 30 Sekunden

## 6.3.1.7 Untersuchungen mittels SPME und GC/MS

GC/MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
	Ionisierungsart: Elektronenstoß, 70 eV
	Massenbereich: 60 - 330 m/z
	Datenaufnahme: 0,5 Sekunden pro Scan
PTV-System:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD
Autosampler:	CombiPAL, CTC ANALYTICS
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (4 min)
	Equilibration time: 30 Sekunden
	Anfangstemperatur: 100 °C
	Heizrate: 12 °C/s
	Endtemperatur: 270 °C
	Endzeit: 27,5 min
	EPC-Programm: 14 – 24 psi
GC-Säule:	Zebtron ZB5, PHENOMENEX (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,1 µm
Trärgas:	Helium; 1,0 ml/min
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 90 °C
	Haltezeit 1: 4,5 min
	Heizrate 1: 10 °C/min
	Endtemperatur 1: 300 °C
	Haltezeit 2: 2 min
SPME-Fasermaterial:	PDMS/DVB
Konditionierung:	20 Minuten, 250 °C, nur vor der ersten Analyse
Probengefäß:	10 ml
Probevolumen:	8,0 ml
Kochsalzmenge:	2,4 g
Rührgeschwindigkeit:	250 U/min
Anreicherungszeit:	60 Minuten
Anreicherungstemperatur:	Raumtemperatur
Desorption:	GC-Injektor
Desorptionszeit:	10 Minuten

### 6.3.2 Untersuchungen: Gruppe 2

#### 6.3.2.1 Überprüfung der chromatographischen Trennung

GC-System: 5890 Gas Chromatograph mit ECD und PND,  
HEWLETT PACKARD  
Autosampler: 7673 Autosampler, HEWLETT PACKARD  
PTV-System: KAS 503, GERSTEL  
Liner: Glas, Durchmesser 1 mm, GERSTEL

Injektorprogramm: Betriebsart: splitlos (4 min)  
Anfangstemperatur: 60 °C  
Heizrate: 12 °C/s  
Endtemperatur: 300 °C  
Haltezeit: 10 min

GC-Säule: DB5, J & W SCIENTIFIC (fused silica)  
Säulenmaße: Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm  
Filmdicke: 0,25 µm  
Trärgas: Helium; 1,0 ml/min

Ofenprogramm: Anfangstemperatur: 60 °C  
Haltezeit 1: 4 min  
Heizrate 1: 8 °C/min  
Endtemperatur 1: 200 °C  
Haltezeit 2: 0 min  
Heizrate 2: 10 °C/min  
Endtemperatur 2: 300 °C  
Haltezeit 3: 2 min

Injektionsvolumen: 1 µl

### 6.3.2.2 Ermittlung der Bestimmungsgrenzen bei den Untersuchungen mittels SPME

GC-System:	5890 Gas Chromatograph mit ECD und PND, HEWLETT PACKARD
Autosampler:	7673 Autosampler, HEWLETT PACKARD
PTV-System:	KAS 503, GERSTEL
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, GERSTEL
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (4 min) Anfangstemperatur: 60 °C Heizrate: 12 °C/s Endtemperatur: Konditionierungstemperatur der SPME-Faser (siehe Tabelle 50 auf Seite 166) Haltezeit: 10 min
GC/MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
	Ionisierungsart: Elektronenstoß, 70 eV
	Massenbereich: 50 - 450 m/z
	Datenaufnahme: 0,5 Sekunden pro Scan
PTV-System:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD
Autosampler:	A200 S, FINNIGAN MAT
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (4 min) Equilibration time: 30 Sekunden Anfangstemperatur: 60 °C Heizrate: 12 °C/s Endtemperatur: Konditionierungstemperatur der SPME-Faser (siehe Tabelle 50 auf Seite 166) Endzeit: 35 min EPC-Programm: 14 – 24 psi
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 60 °C Haltezeit 1: 4 min Heizrate 1: 8 °C/min Endtemperatur 1: 200 °C Haltezeit 2: 0 min Heizrate 2: 10 °C/min Endtemperatur 2: Konditionierungstemperatur der verwendeten SPME-Faser (siehe Tabelle 50 auf Seite 166) Haltezeit 3: 2 min

GC-Säule: DB5, J & W SCIENTIFIC (fused silica)  
Säulenmaße: Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm  
Filmdicke: 0,25 µm  
Trärgas: Helium; 1,0 ml/min

SPME-Fasermaterial: PA, PDMS100, PDMS/DVB, Carboxen/PDMS, CW/DVB  
Konditionierung: 10 Minuten, Konditionierungstemperatur der Faser  
(siehe Tabelle 50 auf Seite 166)  
Probengefäß: 8 ml  
Probenvolumen: 5,0 ml  
Kochsalzmenge: 1,5 g  
Rührgeschwindigkeit: 1100 U/min  
Rührstäbchen: Länge 15 mm, Durchmesser 6 mm, Teflonbeschichtung  
Anreicherungszeit: 60 Minuten  
Anreicherungstemperatur: Raumtemperatur  
Desorption: GC-Injektor  
Desorptionszeit: 10 Minuten

### 6.3.2.3 Bestimmung von Linearität, Reproduzierbarkeit, Anreicherungsraten und Erstellung von Adsorptionszeitprofilen

GC/MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
	Ionisierungsart: Elektronenstoß, 70 eV
	Massenbereich: 50 - 450 m/z
	Datenaufnahme: 0,5 Sekunden pro Scan
PTV-System:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD
Autosampler:	CombiPAL, CTC ANALYTICS
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (4 min)
	Equilibration time: 30 Sekunden
	Anfangstemperatur: 60 °C
	Heizrate: 12 °C/s
	Endtemperatur: 300 °C
	Endzeit: 35 min
	EPC-Programm: 14 – 24 psi
GC-Säule:	DB5, J & W SCIENTIFIC (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Trärgas:	Helium; 1,0 ml/min
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 60 °C
	Haltezeit 1: 4 min
	Heizrate 1: 8 °C/min
	Endtemperatur 1: 200 °C
	Haltezeit 2: 0 min
	Heizrate 2: 10 °C/min
	Endtemperatur 2: 300 °C
	Haltezeit 3: 2 min
SPME-Fasermaterial:	PA
Konditionierung:	10 Minuten, 250 °C, nur vor der ersten Analyse
Probengefäß:	10 ml
Probevolumen:	8,0 ml
Kochsalzmenge:	2,4 g
Rührgeschwindigkeit:	250 U/min
Anreicherungszeit:	60 Minuten
Anreicherungstemperatur:	Raumtemperatur
Desorption:	GC-Injektor
Desorptionszeit:	10 Minuten

### 6.3.3 Untersuchungen: Gruppe 3

GC/MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
	Ionisierungsart: Elektronenstoß, 70 eV
	Massenbereich: 40 - 120 m/z
	Datenaufnahme: 0,5 Sekunden pro Scan
PTV-System:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD
Autosampler:	CombiPAL, CTC ANALYTICS
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (5 min)
	Equilibration time: 30 Sekunden
	Anfangstemperatur: 37 °C
	Heizrate: 10 °C/s
	Endtemperatur: 285 °C
	Endzeit: 26 min
	EPC-Programm: 7 psi isobar
GC-Säule:	Zebtron ZB5, PHENOMENEX (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Trägergas:	Helium; 1,0 ml/min
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 35 °C
	Haltezeit 1: 5 min
	Heizrate 1: 20 °C/min
	Endtemperatur 1: 70 °C
	Haltezeit 2: 4,25 min
	Heizrate 2: 20 °C/min
	Endtemperatur 2: 280 °C
	Haltezeit 3: 4,5 min
Injektionsvolumen:	1 µl (Bei Flüssiginjektionen zur Anpassung oder Überprüfung der chromatographischen Bedingungen)
SPME-Fasermaterial:	Carboxen/PDMS
Konditionierung:	20 Minuten, 260 °C, nur vor der ersten Analyse
Probengefäß:	10 ml
Probevolumen:	5,0 ml
Kochsalzmenge:	0 g
Rührgeschwindigkeit:	250 U/min
Anreicherungszeit:	40 Minuten
Anreicherungstemperatur:	40 °C
Desorption:	GC-Injektor
Desorptionszeit:	10 Minuten

### 6.3.4 Untersuchungen: Gruppe 4 (Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon)

#### 6.3.4.1 Derivatisierung mit Diazomethan

GC/MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
	Ionisierungsart: Elektronenstoß, 70 eV
	Massenbereich: 50 - 450 m/z
	Datenaufnahme: 0,5 Sekunden pro Scan
PTV-System:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD
Autosampler:	A200 S, FINNIGAN MAT
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (4 min)
	Equilibration time: 30 Sekunden
	Anfangstemperatur: 60 °C
	Heizrate: 12 °C/s
	Endtemperatur: 280 °C
	Endzeit: 35 min
	EPC-Programm: 14 – 24 psi
GC-Säule:	DB5, J & W SCIENTIFIC (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Trärgas:	Helium; 1,0 ml/min
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 100 °C
	Haltezeit 1: 0 min
	Heizrate 1: 8 °C/min
	Endtemperatur 1: 210 °C
	Haltezeit 2: 0 min
	Heizrate 2: 15 °C/min
	Endtemperatur 2: 285 °C
	Haltezeit 3: 11 min
Injektionsvolumen:	1 µl (Bei Flüssiginjektionen zur Anpassung oder Überprüfung der chromatographischen Bedingungen)
SPME-Fasermaterial:	PA
Konditionierung:	10 Minuten, 300 °C
Probengefäß:	10 ml
Probevolumen:	5,0 ml
pH-Wert:	2
Kochsalzmenge:	1,5 g
Rührgeschwindigkeit:	1100 U/min
Rührstäbchen:	Länge 15 mm, Durchmesser 6 mm, Teflonbeschichtung
Anreicherungszeit:	60 Minuten
Anreicherungstemperatur:	Raumtemperatur
Derivatisierungsart:	mit Diazomethan im 2 ml Glasvial mit Mikroeingang
Verweilzeit der Faser im Derivatisierungsvial:	10 Minuten
Desorption:	GC-Injektor
Desorptionszeit:	10 Minuten



## 6.3.4.2 Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH)

GC/MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
	Ionisierungsart: Elektronenstoß, 70 eV
	Massenbereich: 50 - 450 m/z
	Datenaufnahme: 0,5 Sekunden pro Scan
PTV-System:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD
Autosampler:	A200 S, FINNIGAN MAT
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (4 min)
	Equilibration time: 30 Sekunden
	Anfangstemperatur: 60 °C
	Heizrate: 12 °C/s
	Endtemperatur: 280 °C
	Endzeit: 35 min
	EPC-Programm: 14 – 24 psi
GC-Säule:	DB5, J & W SCIENTIFIC (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Trärgas:	Helium; 1,0 ml/min
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 100 °C
	Haltezeit 1: 0 min
	Heizrate 1: 8 °C/min
	Endtemperatur 1: 210 °C
	Haltezeit 2: 0 min
	Heizrate 2: 15 °C/min
	Endtemperatur 2: 285 °C
	Haltezeit 3: 11 min
SPME-Fasermaterial:	PA
Konditionierung:	10 Minuten, 300 °C
Probengefäß:	10 ml
Probevolumen:	5,0 ml
pH-Wert:	2
Kochsalzmenge:	1,5 g
Rührgeschwindigkeit:	1100 U/min
Rührstäbchen:	Länge 15 mm, Durchmesser 6 mm, Teflonbeschichtung
Anreicherungszeit:	60 Minuten
Anreicherungstemperatur:	Raumtemperatur
Derivatisierungsarten:	a) Vorlegen von TMSH im Injektor des Gaschromatographen b) Aufziehen der TMSH-Lösung mit der Faserführung
Desorption:	GC-Injektor
Desorptionszeit:	10 Minuten

### 6.3.5 Untersuchungen: Gruppe 4 (Halogenalkancarbonsäuren)

GC-System:	5890 Gas Chromatograph mit ECD, HEWLETT PACKARD
Autosampler:	7673 Autosampler, HEWLETT PACKARD
PTV-System:	KAS 503, GERSTEL
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, GERSTEL
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (10 min) Anfangstemperatur: 75 °C Heizrate: 12 °C/s Endtemperatur: 280 °C Haltezeit: 10 min
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 40 °C Haltezeit 1: 10 min Heizrate 1: 5 °C/min Endtemperatur 1: 90 °C Haltezeit 2: 0 min Heizrate 2: 25 °C/min Endtemperatur 2: 300 °C Haltezeit 3: 18,6 min
GC-Säule:	DB5, J & W SCIENTIFIC (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Trärgas:	Helium; 1,0 ml/min
Injektionsvolumen:	1 µl (Bei Flüssiginjektionen zur Anpassung oder Überprüfung der chromatographischen Bedingungen)
SPME-Fasermaterial:	PA85
Konditionierung:	10 Minuten, 300 °C
Probengefäß:	10 ml
Probevolumen:	5,0 ml
pH-Wert:	1
Kochsalzmenge:	1,5 g
Rührgeschwindigkeit:	1100 U/min
Rührstäbchen:	Länge 15 mm, Durchmesser 6 mm, Teflonbeschichtung
Anreicherungszeit:	60 Minuten
Anreicherungstemperatur:	Raumtemperatur
Derivatisierungsart:	mit Diazomethan im 2 ml Glasvial mit Mikroeingang
Verweilzeit der Faser im Derivatisierungsvial:	10 Minuten
Desorption:	GC-Injektor
Desorptionszeit:	10 Minuten

### 6.3.6 Untersuchungen: Gruppe 4 (Weitere Verbindungen)

GC/MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
	Ionisierungsart: Elektronenstoß, 70 eV
	Massenbereich: 50 - 300 m/z
	Datenaufnahme: 0,5 Sekunden pro Scan
PTV-System:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD
Autosampler:	CombiPAL, CTC ANALYTICS
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (4 min)
	Equilibration time: 30 Sekunden
	Anfangstemperatur: 60 °C
	Heizrate: 8 °C/s
	Endtemperatur: 280 °C
	Endzeit: 26 min
	EPC-Programm: 14 – 24 psi
GC-Säule:	ZB5, PHENOMENEX (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Trägergas:	Helium; 1,0 ml/min
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 60 °C
	Haltezeit 1: 4 min
	Heizrate 1: 10 °C/min
	Endtemperatur 1: 280 °C
Injektionsvolumen:	1 µl (Bei Flüssiginjektionen zur Anpassung oder Überprüfung der chromatographischen Bedingungen)
SPME-Fasermaterial:	PA85
Konditionierung:	20 Minuten, 260 °C, nur vor der ersten Analyse
Probengefäß:	10 ml
Probevolumen:	8,0 ml
pH-Wert:	1
Kochsalzmenge:	2,4 g
Rührgeschwindigkeit:	250 U/min
Anreicherungszeit:	60 Minuten
Anreicherungstemperatur:	30 °C
Derivatisierungsart:	automatisch mit Diazomethan im 10 ml Glasvial
Verweilzeit der Faser im Derivatisierungsvial:	15 Minuten
Desorption:	GC-Injektor
Desorptionszeit:	10 Minuten

### 6.3.7 Untersuchungen: Gruppe 4 (Arzneimittelrückstände)

#### 6.3.7.1 Derivatisierung mit Diazomethan

GC/MS-System: GCQ, FINNIGAN MAT  
 Ionisierungsart: Elektronenstoß, 70 eV  
 0,5 Sekunden pro Scan

Datenaufnahme:

Zeit [min]	Aufnahme-modus	Targetion [m/z]	Kollisions-spannung [V]	Scanbereich [m/z]
0,00	Fullscan	-	-	50 – 330
30,00	MS/MS	220	0,8	110 – 230
39,00	MS/MS	371	0,9	120 – 380

PTV-System: Optic2, AI CAMBRIDGE LTD  
 Liner: Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD  
 Autosampler: CombiPAL, CTC ANALYTICS

Injektorprogramm: Betriebsart: splitlos (5 min)  
 Equilibration time: 30 Sekunden  
 Anfangstemperatur: 60 °C  
 Heizrate: 5 °C/s  
 Endtemperatur: 280 °C  
 Endzeit: 42 min  
 EPC-Programm: 14 – 24 psi

GC-Säule: ZB50, PHENOMENEX (fused silica)  
 Säulenmaße: Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm  
 Filmdicke: 0,25 µm  
 Trägergas: Helium; 1,0 ml/min  
 Ofenprogramm: Anfangstemperatur: 50 °C  
 Haltezeit 1: 1,5 min  
 Heizrate 1: 10 °C/min  
 Endtemperatur 1: 285 °C  
 Haltezeit 2: 17 min

Injektionsvolumen: 1 µl (Bei Flüssiginjektionen zur Anpassung oder Überprüfung der chromatographischen Bedingungen)

SPME-Fasermaterial: PA85  
 Konditionierung: 20 Minuten, 260 °C, nur vor der ersten Analyse  
 Probengefäß: 10 ml  
 Probevolumen: 8,0 ml  
 pH-Wert: 2  
 Kochsalzmenge: 2,4 g  
 Rührgeschwindigkeit: 250 U/min  
 Anreicherungszeit: 45 Minuten  
 Anreicherungstemperatur: 30 °C  
 Derivatisierungsart: automatisch mit Diazomethan im 10 ml Glasvial  
 Verweilzeit der Faser im Derivatisierungsvial: 15 Minuten  
 Desorption: GC-Injektor  
 Desorptionszeit: 12 Minuten

### 6.3.7.2 Derivatisierung mit TMSH

GC/MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
Ionisierungsart:	Elektronenstoß, 70 eV
Massenbereich:	50 - 350 m/z
Datenaufnahme:	0,5 Sekunden pro Scan
PTV-System:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD
Autosampler:	CombiPAL, CTC ANALYTICS
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (5 min) Equilibration time: 30 Sekunden Anfangstemperatur: 60 °C Heizrate: 5 °C/s Endtemperatur: 280 °C Endzeit: 42 min EPC-Programm: 14 – 24 psi
GC-Säule:	ZB50, PHENOMENEX (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Trärgas:	Helium; 1,0 ml/min
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 50 °C Haltezeit 1: 1,5 min Heizrate 1: 10 °C/min Endtemperatur 1: 285 °C Haltezeit 2: 17 min
SPME-Fasermaterial:	PA85
Konditionierung:	20 Minuten, 260 °C, nur vor der ersten Analyse
Probengefäß:	10 ml
Probevolumen:	8,0 µl
pH-Wert:	2
Kochsalzmenge:	2,4 g
Rührgeschwindigkeit:	250 U/min
Anreicherungszeit:	45 Minuten
Anreicherungstemperatur:	30 °C
Derivatisierungsart:	Aufziehen der TMSH-Lösung mit der SPME-Faser
Desorption:	GC-Injektor
Desorptionszeit:	12 Minuten

### 6.3.8 Untersuchungen: Gruppe 4 (Phenylsulfonamide)

GC/MS-System: GCQ, FINNIGAN MAT  
 Ionisierungsart: Elektronenstoß, 70 eV  
 0,5 Sekunden pro Scan

Datenaufnahme:	Zeit [min]	Aufnahme- modus	Targetion [m/z]	Kollisions- spannung [V]	Scanbereich [m/z]
	8,00	MS/MS	184	0,9	70 – 150
	12,50	MS/MS	184	0,9	70 – 150
	14,00	MS/MS	184	0,9	70 – 150

PTV-System: Optic2, AI CAMBRIDGE LTD  
 Liner: Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD  
 Autosampler: CombiPAL, CTC ANALYTICS

Injektorprogramm: Betriebsart: splitlos (2 min)  
 Equilibration time: 30 Sekunden  
 Anfangstemperatur: 60 °C  
 Heizrate: 12 °C/s  
 Endtemperatur: 300 °C  
 Endzeit: 21 min  
 EPC-Programm: 14 – 24 psi

Injektionsvolumen: 1 µl (Bei Flüssiginjektionen zur Anpassung oder Überprüfung der chromatographischen Bedingungen)

GC-Säule: ZB5, PHENOMENEX (fused silica)  
 Säulenmaße: Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm  
 Filmdicke: 0,25 µm  
 Trägergas: Helium; 1,0 ml/min  
 Ofenprogramm: Anfangstemperatur: 70 °C  
 Haltezeit 1: 1,5 min  
 Heizrate 1: 15 °C/min  
 Endtemperatur 1: 285 °C  
 Haltezeit 2: 5 min

SPME-Fasermaterial: PA85  
 Konditionierung: 20 Minuten, 260 °C, nur vor der ersten Analyse  
 Probengefäß: 10 ml  
 Probevolumen: 8,0 ml  
 pH-Wert: 2  
 Kochsalzmenge: 2,4 g  
 Rührgeschwindigkeit: 250 U/min  
 Anreicherungszeit: 120 Minuten  
 Anreicherungstemperatur: 30 °C  
 Derivatisierungsart: automatisch mit Diazomethan im 10 ml Glasvial  
 Verweilzeit der Faser im Derivatisierungsvial: 15 Minuten  
 Desorption: GC-Injektor  
 Desorptionszeit: 10 Minuten

### 6.3.9 Untersuchungen: Gruppe 5 (Glyphosat und AMPA)

HPLC-Anlage: 1090 Series II Liquid Chromatograph, HEWLETT PACKARD  
 Fluoreszenz-Detektor: 1046A Fluoreszenzdetektor, HEWLETT PACKARD  
 Anregungswellenlänge: 258 nm  
 Emissionswellenlänge: 305 nm  
 PMT-Gain: 17  
 Säulenofen: Mistral, SPARK, Holland  
 Säulentemperatur: 41 °C  
 HPLC-Säule: 100-5 Nucleosil C18 HD 250/3, Korngröße 5 µm, MACHEREY & NAGEL  
 Säulenmaße: Länge 250 mm, Innendurchmesser 3 mm  
 Fließmittel: Acetonitril (A) / 0,002 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung (B)  
                   Acetonitril, Wasser : PROMOCHEM, HPLC-Qualität  
                   KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : MERCK, p.a. Qualität

Fließmittelgradient:

Zeit [min]	Gradient A / B [%]
0,0	7 / 93
25,0	57 / 43
27,0	95 / 5
35,0	95 / 5
37,0	0 / 100
42,0	0 / 100

Injektionsvolumen: 25 µl  
 Fluß: 0,5 ml/min  
 Datenaufnahme: 25 Minuten

SPME-Fasermaterial: Carbowax/TPR  
 Probengefäß: 10 ml  
 Probevolumen: 5,0 ml  
 Kochsalzmenge: 1,5 g  
 Rührgeschwindigkeit: 1100 U/min  
 Rührstäbchen: Länge 15 mm, Durchmesser 6 mm, Teflonbeschichtung  
 Anreicherungszeit: 60 Minuten  
 Anreicherungstemperatur: Raumtemperatur  
 Desorptionsmittel: Isopropanol (zur Rückstandsanalyse, PROMOCHEM)  
 Desorptionsvolumen: 70 µl  
 Desorptionszeit: 15 Minuten  
 Lösungsmittelreduzierung: bis zur Trockne im Stickstoffstrom, Wiederaufnahme des Rückstands in 30 µl Methanol / Wasser (v/v = 50/50)  
 Spülen der Faser: 5 Minuten mit Methanol, 5 Minuten mit Wasser

### 6.3.10 Untersuchungen: Gruppe 5 (Amitrol)

GC-System:	5890 Gas Chromatograph mit ECD und PND, HEWLETT PACKARD
Autosampler:	7673 Autosampler, HEWLETT PACKARD
PTV-System:	KAS 503, GERSTEL
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, GERSTEL
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (10 min) Anfangstemperatur: 75 °C Heizrate: 12 °C/s Endtemperatur: 280 °C Haltezeit: 20 min
GC-Säule:	DB5, J & W SCIENTIFIC (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Trärgas:	Helium; 1,0 ml/min
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 60 °C Haltezeit 1: 4 min Heizrate 1: 10 °C/min Endtemperatur 1: 140 °C Haltezeit 2: 0 min Heizrate 2: 25 °C/min Endtemperatur 2: 270 °C Haltezeit 3: 10 min
SPME-Fasermaterial:	PA
Konditionierung:	10 Minuten, 300 °C
Probengefäß:	8 ml
Probevolumen:	5,0 ml
Kochsalzmenge:	2 g
Rührgeschwindigkeit:	1100 U/min
Rührstäbchen:	Länge 15 mm, Durchmesser 6 mm, Teflonbeschichtung
Anreicherungszeit:	60 Minuten
Anreicherungstemperatur:	Raumtemperatur
Desorption:	GC-Injektor
Desorptionszeit:	5 Minuten



### 6.3.11 Untersuchungen: Gruppe 5 (Dimethoat)

GC/MS-System:	GCQ, FINNIGAN MAT
	Ionisierungsart: Elektronenstoß, 70 eV
	Massenbereich: 50 - 250 m/z
	Datenaufnahme: 0,5 Sekunden pro Scan
PTV-System:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD
Liner:	Glas, Durchmesser 1 mm, AI CAMBRIDGE LTD
Autosampler:	CombiPAL, CTC ANALYTICS
Injektorprogramm:	Betriebsart: splitlos (4 min)
	Equilibration time: 30 Sekunden
	Anfangstemperatur: 60 °C
	Heizrate: 12 °C/s
	Endtemperatur: 280 °C
	Endzeit: 42,5 min
	EPC-Programm: 14 – 24 psi
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 50 °C
	Haltezeit 1: 1,5 min
	Heizrate 1: 9 °C/min
	Endtemperatur 1: 275 °C
	Haltezeit 2: 16 min
GC-Säule:	DB17, J & W SCIENTIFIC (fused silica)
Säulenmaße:	Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Trägergas:	Helium; 1,0 ml/min
Injektionsvolumen:	1 µl (Bei Flüssiginjektionen zur Anpassung oder Überprüfung der chromatographischen Bedingungen)
SPME-Fasermaterial:	PA, PDMS100, PDMS/DVB, Carboxen/PDMS, CW/DVB
Konditionierung:	10 Minuten, 255 °C
Probengefäß:	10 ml
Probevolumen:	8,0 ml
Kochsalzmenge:	2,4 g
Rührgeschwindigkeit:	250 U/min
Anreicherungszeit:	60 Minuten
Anreicherungstemperatur:	30 °C
Desorption:	GC-Injektor
Desorptionszeit:	10 Minuten

## 6.4 Eigenschaften und Verwendungsbedingungen der eingesetzten SPME-Fasern

Tabelle 50: Eigenschaften und Verwendungsbedingungen der eingesetzten SPME-Fasern.

Faser	PDMS	PDMS / DVB	PDMS / DVB	PA
Beschichtungsstärke	100 µm	65 µm	60 µm	85 µm
Maximale Temperatur	280 °C	270 °C	-	320 °C
Konditionierungstemperatur	250 °C	260 °C	-	300 °C
Konditionierungsdauer	60 Minuten	30 Minuten	-	120 Minuten
Anwendungsgebiet	GC	GC	HPLC	GC

Faser	Carboxen / PDMS	CW / DVB	CW / TPR
Beschichtungsstärke	75 µm	65 µm	50 µm
Maximale Temperatur	320 °C	265 °C	-
Konditionierungstemperatur	280 °C	250 °C	-
Konditionierungsdauer	30 Minuten	30 Minuten	-
Anwendungsgebiet	GC	GC	HPLC

## 6.5 Angaben zu verwendeten Standardsubstanzen, Chemikalien und Lösungsmitteln

### 6.5.1 Lösungsmittel

Substanz	Reinheit	Hersteller
Aceton (zur Rückstandsanalyse)	> 99	Promochem, Wesel
Acetonitril (zur Rückstandsanalyse)	> 99,5	Promochem, Wesel
Diethylenglycolmonoethylether (zur Rückstandsanalyse)	> 98	Promochem, Wesel
Diethylether (zur Rückstandsanalyse)	k.A.	Promochem, Wesel
Essigsäureethylester (zur Rückstandsanalyse)	99	Promochem, Wesel
Isopropanol (zur Rückstandsanalyse)	99,5	Promochem, Wesel
Methanol (zur Rückstandsanalyse)	> 99	Promochem, Wesel
N,N-Dimethylformamid (zur Rückstandsanalyse)	k.A.	Promochem, Wesel
n-Pentan (zur Rückstandsanalyse)	> 95	Promochem, Wesel
Salzsäure (p.a.)	25	Merck, Darmstadt
Schwefelsäure (p.a.)	25	Merck, Darmstadt

## 6.5.2 Standardsubstanzen

Substanz	Reinheit	Hersteller
1,2-Dichlorpropan	99,3	Riedel de Haën, Deisenhofen
1,3-Dichlorpropen	97,4	Riedel de Haën, Deisenhofen
2,4,5-T	99,8	Promochem, Wesel
2,4-D	99,8	Promochem, Wesel
2,4-DB	99,3	Promochem, Wesel
3,4-Dichloranilin	k.A.	Fluka, Deisenhofen
3-Chlor-4-methylanilin	99,8	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
4-Bromanilin	99	Fluka, Deisenhofen
4-Chloranilin	99	Fluka, Deisenhofen
4-Isopropylanilin	98	Fluka, Deisenhofen
6-[Methyl(phenylsulfonyl)-amino]-hexansäure (HPS)	k.A.	Clariant, Frankfurt am Main
Alachlor	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Aldicarb	99,7	Institute of Organic Industrial Chemistry, Warschau
Ametryn	99,7	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Amitrol	98	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
AMPA	99	Fluka, Deisenhofen
Atrazin	99,1	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Azinphos-ethyl	99,1	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Bentazon	99,7	Institute of Organic Industrial Chemistry, Warschau
Bezafibrat	> 99	Sigma-Aldrich, Deisenhofen
Bromacil	99,2	Institute of Organic Industrial Chemistry, Warschau
Carbofuran	97,7	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Chlorfenvinphos	97	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Chloridazon	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Chlortoluron	99,3	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
CL 9673	k.A.	k.A.
Clofibrinsäure	k.A.	Sigma-Aldrich, Deisenhofen
Clopyralid	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Dalapon	96,2	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Desethylatrazin	99,5	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Desethylterbutylazin	99,2	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Desisopropylatrazin	96,5	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Diaceton-L-Sorbose	k.A.	Roth, Karlsruhe
Dicamba	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Dichlobenil	k.A.	National Phy. Laboratory U.K.
Dichlorprop	99,7	Promochem, Wesel
Diclofenac (Na-Salz)	99	Sigma-Aldrich, Deisenhofen
Dikegulac	k.A.	Promochem, Wesel
Dimethoat	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Diuron	k.A.	Promochem, Wesel
Fenoprofen (Ca-Salz)	99	Sigma-Aldrich, Deisenhofen

Fenoprop	99,5	Promochem, Wesel
Gemfibrozil	99,9	Sigma-Aldrich, Deisenhofen
Glyphosat	98	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Hexazinon	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Ibuprofen	99,8	Sigma-Aldrich, Deisenhofen
Indometacin	> 99	Sigma-Aldrich, Deisenhofen
Isoproturon	99,9	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Ketoprofen	> 99	Sigma-Aldrich, Deisenhofen
Lindan ( $\gamma$ -HCH)	99,6	Institute of Organic Industrial Chemistry, Warschau
MCPA	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
MCPB	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
MCPP	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Metazachlor	99,7	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Methabenzthiazuron	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Metobromuron	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Metolachlor	96	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Metoxuron	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Monuron	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Parathion-ethyl	98	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Parathion-methyl	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Propazin	99,5	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Pyridat	99,9	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Sarcosin-N-phenylsulfonyl (SPS)	k.A.	Eigensynthese
Simazin	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Terbutylazin	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
Trichloressigsäure	99,5	Merck, Darmstadt
$\alpha$ -Endosulfan	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
$\beta$ -Endosulfan	99	Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Augsburg
$\gamma$ -Aminobuttersäure-N-methyl-N-phenylsulfonyl (BPS)	k.A.	Dr. Knepper, ESWE, Wiesbaden

### 6.5.3 Reagenzien

Substanz	Reinheit	Hersteller
1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (DNFB)	> 99,5	Fluka, Deisenhofen
2,2,2-Trichlorethylchlorformiat (TCECF)	> 97	Fluka, Deisenhofen
9-Fluorenylmethylchlorformiat	> 98	Fluka, Deisenhofen
Borsäure	99,5	Merck, Darmstadt
Essigsäureanhydrid (p.a.)	> 99	Merck, Darmstadt
Kaliumcarbonat	> 99,9	Merck, Darmstadt
Kaliumhydroxid	> 85	Merck, Darmstadt
Natriumchlorid	> 99,5	Fluka, Deisenhofen
Natriumhydrogencarbonat	> 99,5	Merck, Darmstadt
Natriumhydroxid	> 99	Merck, Darmstadt
Natriumsulfat, wasserfrei	k.A.	Promochem, Wesel
Natriumtetraboratdecahydrit	99,8	Merck, Darmstadt
N-Methyl-N-nitrosoparatoluolsulfonamid	> 97	Merck, Darmstadt
TMSH	k.A.	Macherey-Nagel, Düren

### 6.6 Für die Untersuchungen eingesetzte Geräte

#### GC-System:

---

GC und Detektoren:	5890 Gas Chromatograph mit ECD und PND, HEWLETT PACKARD, Waldbronn
PTV-Injektorsystem:	KAS 503, GERSTEL, Mülheim an der Ruhr
Autosampler:	7673 Autosampler, HEWLETT PACKARD

#### GC/MS-System:

---

GC und MS-Detektor:	Ion-Trap GC/MS-System GCQ, FINNIGAN MAT, Bremen
PTV-Injektorsystem:	Optic2, AI CAMBRIDGE LTD, Cambridge, Großbritannien
Autosampler:	A200S, CTC ANALYTICS, Zwingen, Schweiz CombiPAL, CTC ANALYTICS

---

HPLC-System:

HPLC:	1090 Liquid Chromatograph, HEWLETT PACKARD 1090 Series II Liquid Chromatograph, HEWLETT PACKARD
Diodenarray-Detektor:	DAD, HEWLETT PACKARD
Fluoreszenz-Detektor:	1046A Fluoreszenzdetektor, HEWLETT PACKARD
Säulenofen:	Mistral, SPARK, Holland

---

HPLC/MS-System:

HPLC-Pumpe:	Bin Pump G1312A, 1100 Series, HEWLETT PACKARD
Spritzenpumpe:	74900 series, COLE PARMER INSTRUMENT COMPANY, Vernon Hills, USA
Stickstoffgenerator:	Model 75-72, WHATMAN, Maidstone, Großbritannien
MS-Detektor:	Esquire~LC, BRUKER, Bremen
Ionenquellen:	Electrospray Accessory G1948A, HEWLETT PACKARD APCI Accessory G1947A, HEWLETT PACKARD

---

Weitere Geräte:

pH-Meter:	pH96 Microprocessor pH-Meter, WTW, Weilheim
Ultraschallbad:	Sonorex TK 52, BANDELIN ELECTRONIC, Berlin
Magnetrührer:	RCTbasic, IKA LABORTECHNIK, Staufen
Schnellwaage:	U 6100, SARTORIUS, Göttingen
Analysenwaage:	BP 210S, SARTORIUS, Göttingen

## 6.7 Statistische Berechnungen

### 6.7.1 Standardabweichung

Die Standardabweichung ist ein absolutes Maß für die Streubreite der Ergebnisse einer Meßreihe, mit dem sich der Zufallsfehler von Analysenmethoden charakterisieren läßt. Zur Berechnung dient die Formel:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

s = Standardabweichung

n = Anzahl der Meßwerte

$\bar{x}$  = Mittelwert

$x_i$  = Einzelwerte

### 6.7.2 Relative Standardabweichung (Variationskoeffizient)

Wie auch die Standardabweichung ist der Variationskoeffizient ein Maß für die Streuung von Analysenergebnissen. Im Gegensatz zu s wird die Streubreite jedoch relativ in Prozent angegeben. Berechnet wird der Variationskoeffizient nach:

$$V = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

V = Variationskoeffizient

s = Standardabweichung

$\bar{x}$  = Mittelwert

### 6.7.3 Korrelationskoeffizient nach Pearson

Zur Beurteilung der Linearität eines Untersuchungsverfahrens wird meist der Pearsonsche Korrelationskoeffizient ( $r$ ) verwendet. Dabei handelt es sich um einen dimensionslosen Index mit dem Wertebereich  $-1 < r < 1$ , der Auskunft über eine lineare Abhängigkeit zwischen zwei Datensätzen (beispielsweise verwendete Konzentration und die daraus resultierenden Peakflächen) gibt. Bei einem Wert von  $-1$  liegt eine negative, lineare Abhängigkeit von 100 % vor, bei einem Wert von  $1$  eine positive von 100 %. Ist  $r = 0$ , so liegt keine lineare Abhängigkeit zwischen den betrachteten Datensätzen vor. Berechnet wird  $r$  wie folgt:

$$r = \frac{n(\sum_{i=1}^n X_i Y_i) - (\sum_{i=1}^n X_i)(\sum_{i=1}^n Y_i)}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n X_i^2 - (\sum_{i=1}^n X_i)^2][n \sum_{i=1}^n Y_i^2 - (\sum_{i=1}^n Y_i)^2]}} \quad (5)$$

Dabei bedeuten:

$r$  = Pearsonscher Korrelationskoeffizient

$n$  = Anzahl der Wertepaare

$X_i$  = Wert 1 bis  $n$  des  $X$  – Datensatzes

$Y_i$  = Wert 1 bis  $n$  des  $Y$  - Datensatzes

### 6.7.4 Signal/Rausch-Verhältnis und Bestimmungsgrenze

Das Signal/Rausch-Verhältnis das Verhältnis der Signalintensität zur mittleren Intensität des Untergrundrauschens.

Als Bestimmungsgrenze kann die Konzentration eines Stoffes bezeichnet werden, bei der das resultierende Signal/Rausch-Verhältnis 3:1 beträgt. Folgende Formel zeigt die Berechnung der Bestimmungsgrenze aus der Peakhöhe eines Stoffes und aus der Signalstärke des Untergrundrauschens:

$$BG [A] = \frac{c_A \cdot U \cdot 3}{H_A} \quad (6)$$

Dabei bedeuten:

$BG [A]$  = Bestimmungsgrenze der Verbindung  $A$

$c_A$  = Konzentration der Verbindung  $A$

$U$  = Signalthöhe des Untergrundrauschens

$3$  = Umrechnungsfaktor auf ein Signal/Rausch - Verhältnis von 3 : 1

$H_A$  = Höhe des Peaks von Verbindung  $A$



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Friesel, E.: Schriftenreihe des Vereins für Wasser, Boden und Lufthygiene, Band 68, Fischer Verlag, 1989
- [2] Klein G., Dieter H.: Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser, Bundesgesundheitsblatt 32, (7) 271
- [3] Umweltpolitik-Chancen für unsere Zukunft. Broschüre des Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, April 1994, 4. Auflage
- [4] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung, TrinkwV) vom 5.12.1990, BGBl. I, Nr. 66, Seite 2612
- [5] Stan H.-J.: Analysis of Pesticides in Ground and Surface Water I, Chemistry of Plant Protection, Band 11, Springer Verlag, 1995
- [6] Reupert R., Plöger E.: Bestimmung von stickstoffhaltigen Pestiziden durch Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie mit Diodenarray-Detektion, Fresenius Z. Anal. Chem. 331, 1988, Seite 503-509
- [7] Belardi R. P., Pawliszyn J.: The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and their Rapid Transfer to Capillary Columns, Water Pollution Res. J. Can. 24, 1989, Seite 179-191
- [8] Arthur C. L., Potter D. W., Buchholz K. D., Motlagh S., Pawliszyn J.: Solid-Phase Microextraction for the Direct Analysis of Water, Theory and Practice, LC-GC 10, (Nr. 9), 1992, Seite 656-661
- [9] Arthur C. L., Pawliszyn J.: Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers, J. Anal. Chem. 62, 1990, Seite 2145-2148
- [10] Arthur C. L., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J., Belardi R. P.: Environmental Analysis of Organic Compounds in Water Using Solid Phase Micro Extraction, J. High Resolut. Chromatogr. 15, 1992, Seite 741-744

- [11] Zhang Z., Pawliszyn J.: Headspace Solid-Phase Microextraction, J. Anal. Chem. 65, 1993, Seite 1843-1852
- [12] Louch D., Motlagh S., Pawliszyn J.: Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers, J. Anal. Chem. 64, 1992, Seite 1187-1199
- [13] Eisert R., Levsen K.: Determination of organophosphorus, triazine and 2,6-dinitroaniline pesticides in aqueous samples via solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection, Fresenius Z. Anal. Chem. 351, 1995, Seite 555-562
- [14] Eisert R., Levsen K., Wünsch G.: Multi-Rückstandsmethode zur Bestimmung von organischen Spurenstoffen aus wäßrigen Proben mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion und Gaschromatographie, Vom Wasser 86, 1996, Seite 1-17
- [15] Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes zum Vollzug der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 22. Mai 1986 (BGBl. I S. 760), Bundesgesundheitsblatt, 32. Jahrgang, Nr. 7, Juli 1991, Seite 290-295
- [16] Wolter, R.: Pflanzenschutzmittel-Funde im Wasser. Auswertung der dem Umweltbundesamt bis zum 31.12.1992 übermittelten Untersuchungsergebnisse der Länder und der Wasserversorgungsunternehmen, Niederschrift des Vortrags, gehalten beim PBSM-Seminar des WaBoLu am 12.10.1993 in Berlin
- [17] Heberer T., Stan H.-J.: Arzneimittelrückstände im aquatischen System, Wasser & Boden 50(4), 1998, Seite 20-25
- [18] Hirsch R., Ternes Th. A., Heberer K, Kratz K.-L.: Nachweis von Betablockern und Bronchospasmolytika in der aquatischen Umwelt, Vom Wasser 87, 1996, Seite 263-274
- [19] Stumpf M., Ternes Th. A., Heberer K., Baumann W.: Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern, Vom Wasser 87, 1996, Seite 251-261

- [20] Stumpf M., Ternes Th. A., Haberer K., Seel P., Baumann W.: Nachweis von Arzneimittelrückständen in Kläranlagen und Fließgewässern, *Vom Wasser* 86, 1996, Seite 291-303
- [21] Stan H.-J., Heberer Th., Linkerhägner M.: Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System - Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser?, *Vom Wasser* 83, 1994, Seite 57-68
- [22] Möhle E., Horvath S., Merz W., Metzger J. W.: Bestimmung von schwer abbaubaren organischen Verbindungen im Abwasser - Identifizierung von Arzneimittelrückständen, *Vom Wasser* 92, 1999, Seite 207-223
- [23] Heberer T., Stan H.-J.: N-(Phenylsulfonyl)-sarcosine a New Contaminant in Sewage Farm Ground Water, *Fres. Environ Bull.* 3, 1994, Seite 639-643
- [24] Heberer T., Stan H.-J.: Polare Umweltkontaminanten im aquatischen System. Vorkommen und Identifizierung mittels GC/MS, *GIT Fachz. Lab.* 39, 1995 Seite 718-720
- [25] Knepper T. P., Weber A., Haberer K.: Identifizierung eines polaren, wasserwerksgängigen Sulfonamids: Analytik, Vorkommen und Verhalten während der Trinkwasseraufbereitung, *Vom Wasser* 85, 1995, Seite 271-284
- [26] Knepper T. P., Haberer K.: Auftreten von Phenylsulfonamiden in Kläranlagen-, Oberflächen- und Trinkwässern, *Vom Wasser* 86, 1996, Seite 263-276
- [27] Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln – physikalisch-chemische und toxikologische Daten, Industrieverband Agrar e.V., BLV Verlagsgesellschaft mbH, München, 1990
- [28] Tomlin C.: *The Pesticide Manual*, 10<sup>th</sup> Edition, Crop Protection Publications, 1994

- [29] Rao P. S. C., Mansell R. S., Baldwin L. B., Laurent M. F.: Pesticides and their behavior in soil and water, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Science, University of Florida, 1998  
Internet-Recherche vom 23.2.2000,  
<http://pmep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/facts/gen-pubre-soil-water.html>
- [30] Dreher, W.: Grundlagen der HPLC/MS-Kopplung. Ionisierungsmethoden und Kopplungstechniken, Schriftenreihe „Biologische Abwasserreinigung“, Band 11, Sonderforschungsbereich 193 der TU-Berlin, 1999, Seite 3 - 23
- [31] Kußmaul H., Hegazi M.: Zur Analytik von Phenylharnstoff-Herbiziden im Wasser, Vom Wasser 41, 1973, Seite 115-127
- [32] Perkow W., Ploss H.: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Stand April 1999, Parey Buchverlag, Berlin, 1999
- [33] Howard S. F. und Yip G.: Diazomethane Methylation of a Mixture of Chlorophenoxy Acids and Dinitrophenols, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 54, 1971, Seite 970-974
- [34] Lee M.-W., Lee R.-J., Lin Y.-W., Chen C.-M., Hwang B.-H.: Gas-Phase Post-derivatization Following Solid-Phase Microextraction for Determining Acidic Herbicides in Water, Anal. Chem. 70, 1998, Seite 1963-1968
- [35] Färber H., Peldszus S., Schöler H. F.: Gaschromatographische Bestimmung von aciden Pestiziden in Wasser nach Methylierung mit Trimethylsulfonium-hydroxid, Vom Wasser 76, 1991, Seite 13-20
- [36] Werres F., Stien J., Balsaa P., Schneider A., Winterhalter P., Overath H.: Automatisierte Bestimmung polarer Arzneimittelrückstände in Wässern mittels Festphasemikroextraktion (SPME) und Derivatisierung, Vom Wasser 94, 2000, Seite 135-147
- [37] Glass R.-L.: Liquid Chromatographic Determination of Glyphosate in Fortfield Soil and Water Samples, American Chemical Society, 1983

- [38] Schuster R., Gratzfeld-Hüsken A.: A Comparison of Pre- and Post-Column Sample Treatment for the Analysis of Glyphosate, Hewlett Packard Publication Number 1-5091-3621E, 1992
- [39] Pietsch J., Hampel S., Schmidt W., Brauch H.-J., Worch E.: Determination of Aliphatic and Alicyclic Amines in Water by Gas and Liquid Chromatography After Derivatization by Chloroformates; Fresenius J. Anal. Chem. 355, 1996, Seite 164-173
- [40] Lochtmann J., Gernikeites T., Hüsken R.: Bestimmung von Amitrol und Asulam mittels HPLC, Vom Wasser 77, 1991, Seite 111-118
- [41] van der Poll J. M., Vink M., Quirins J. K.: CAPILLARY Gas Chromatographic Determination of Amitrole in Water with Alkali Flame Ionization Detection, Chromatographia 25 (6), 1988, Seite 511-514
- [42] Blau K., Halket J.: Handbook of Derivatives for Chromatography, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1993
- [43] Knapp D. R.: Handbook of Analytical Derivatisation Reactions, John Wiley & Sons, New York, 1979
- [44] Christen H. R., Vögtle F.: Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung, 2. Auflage, Band 1, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, 1992

## 8 Anhang

### 8.1 Substanzen der Gruppe 1

#### 8.1.1 Molekülstrukturen und EI-Massenspektren

Tabelle 51: Molekülstrukturen und EI-Massenspektren von Verbindungen aus Gruppe 1.

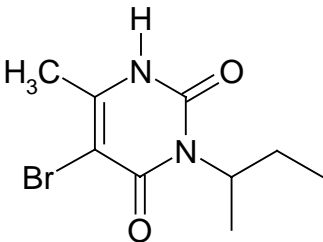
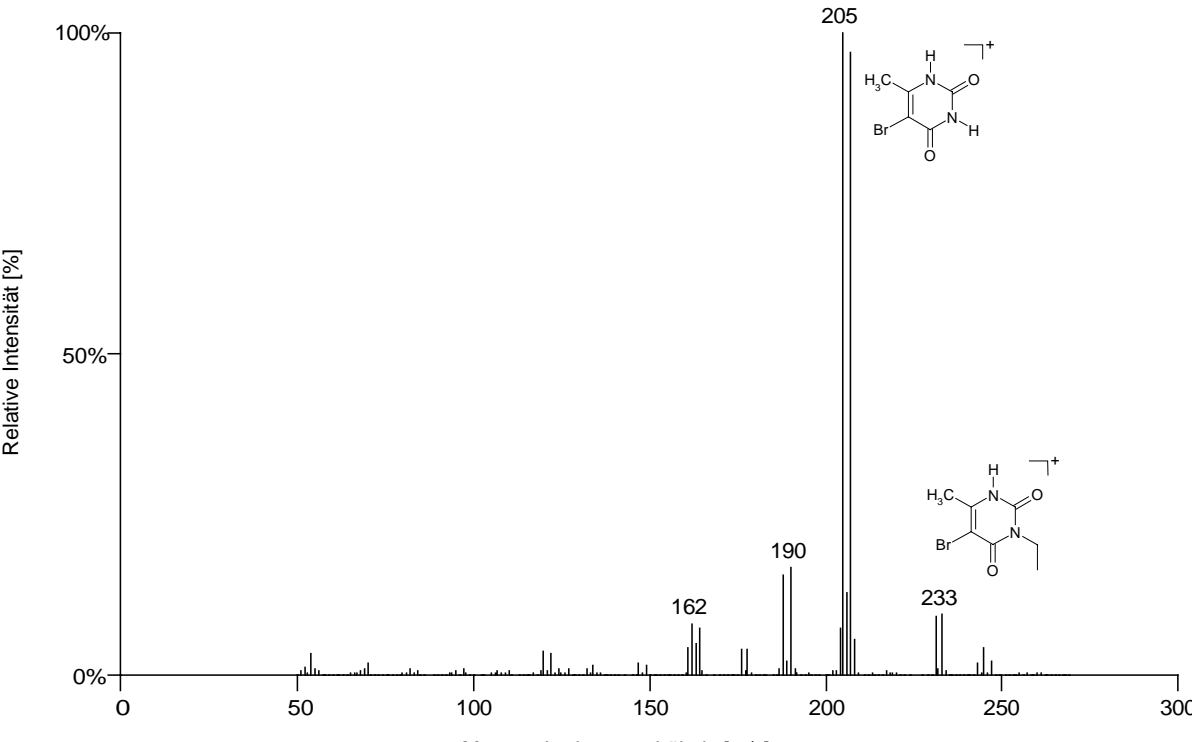
<p>Substanzbezeichnung: <b>Bromacil</b></p> <p>Summenformel: <math>C_9H_{13}BrN_2O_2</math></p> <p>CAS-Nr.: 314-40-9</p> <p>Molekulargewicht: 261,1 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p style="text-align: center;">EI-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>Peak labels: 162, 190, 205, 233</p> <p>Chemical structures of ions at m/z 205 and 233 are shown.</p>	

Tabelle 51: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 1 (**Fortsetzung**).

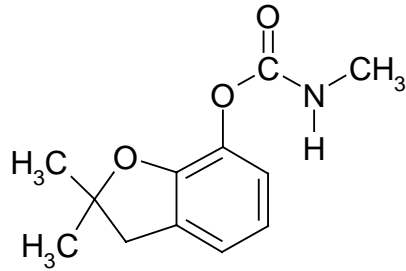
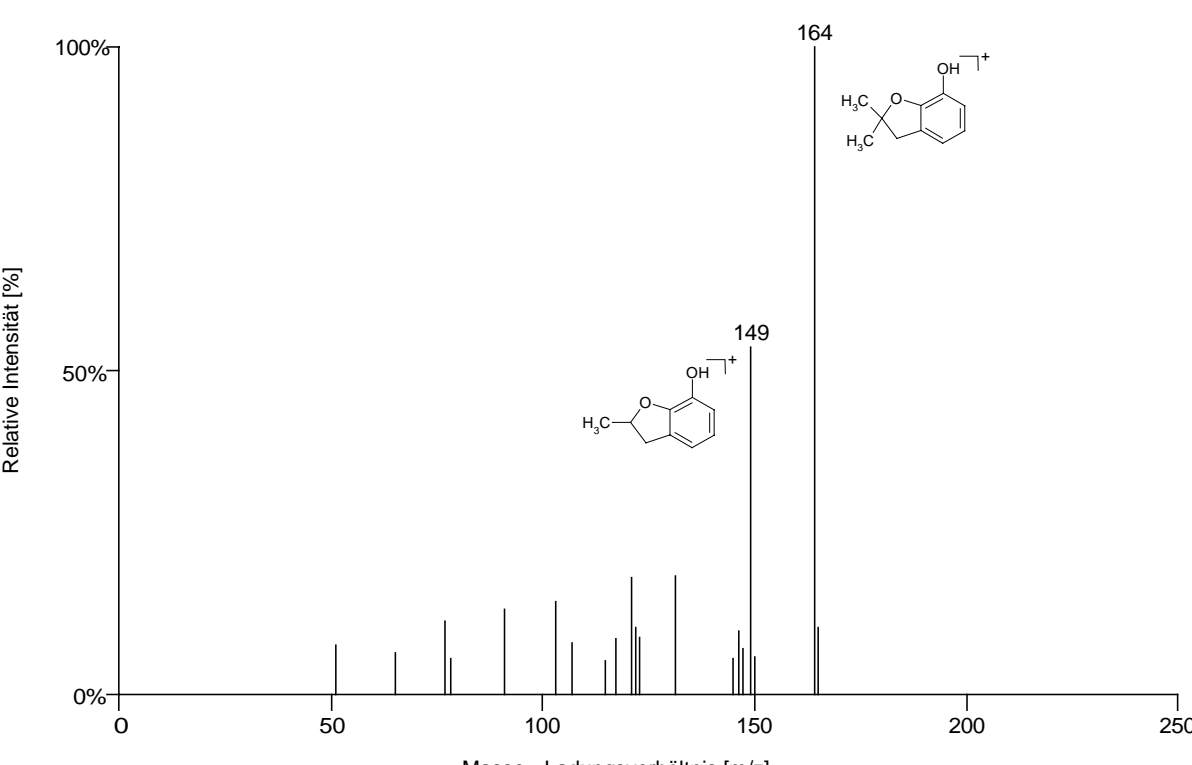
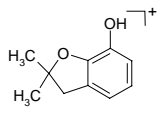
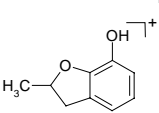
<p>Substanzbezeichnung: <b>Carbofuran</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{12}H_{15}NO_3</math></p> <p>CAS-Nr.: 1563-66-2</p> <p>Molekulargewicht: 221,3 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>100%</p> <p>50%</p> <p>0%</p> <p>0 50 100 150 200 250</p> <p>164</p> <p>149</p> <p>Chemical structure of the base peak ion (m/z 164): </p> <p>Chemical structure of the ion at m/z 149: </p>	

Tabelle 51: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 1 (**Fortsetzung**).

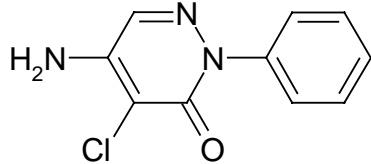
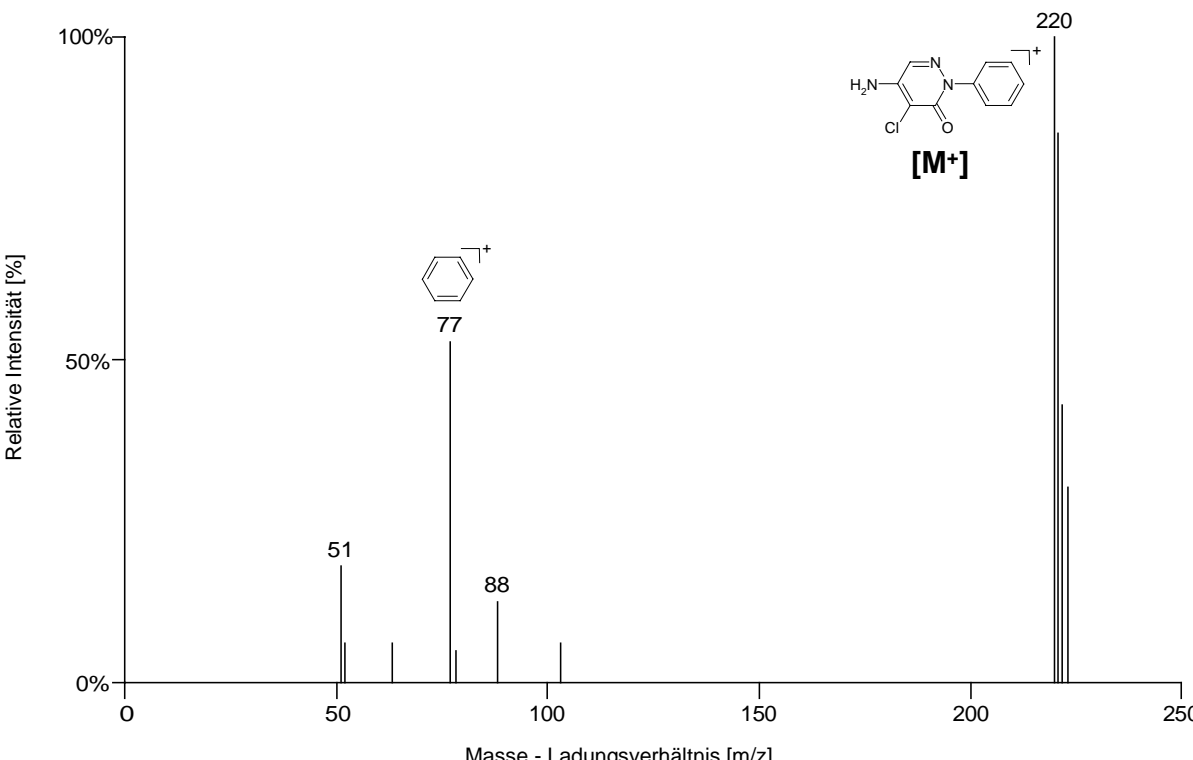
<p>Substanzbezeichnung: <b>Chloridazon</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{10}H_8ClN_3O</math></p> <p>CAS-Nr.: 58858-18-7</p> <p>Molekulargewicht: 221,6 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>220</p> <p>77</p> <p>51</p> <p>88</p> <p><math>[M^+]</math></p>	



Tabelle 51: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 1 (**Fortsetzung**).

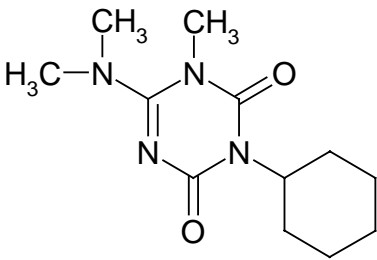
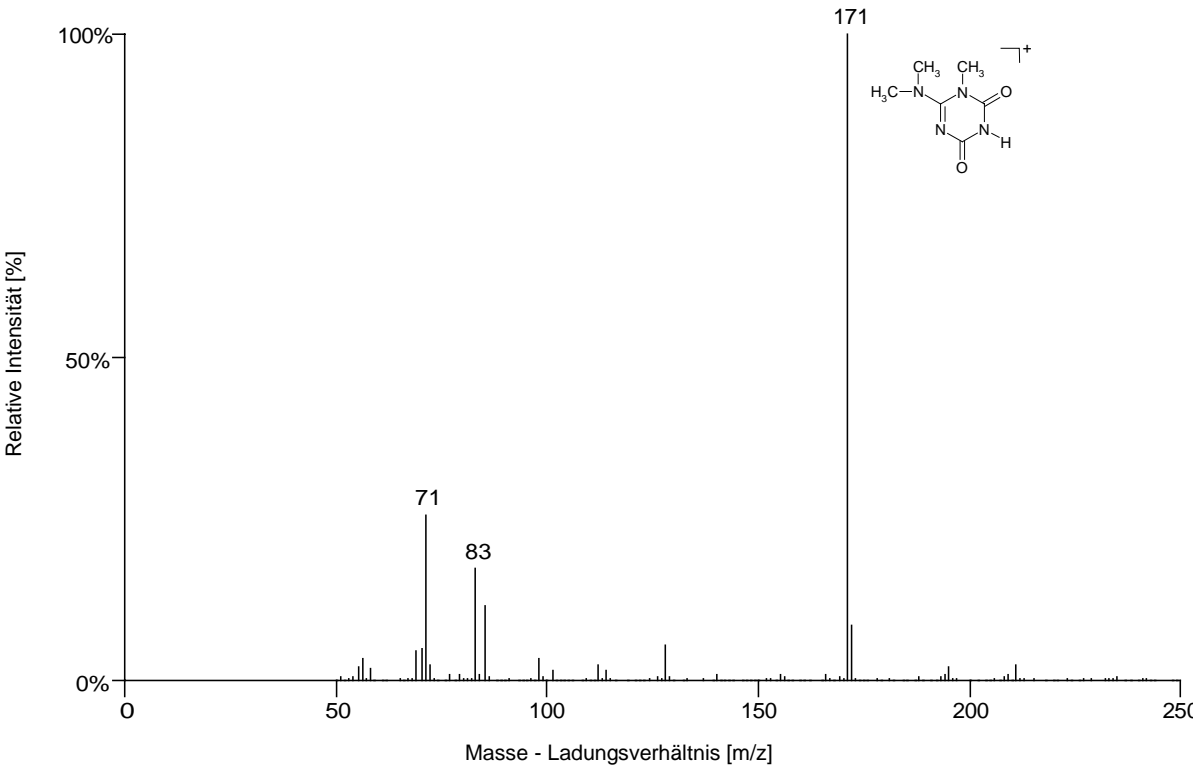
<p>Substanzbezeichnung: <b>Hexazinon</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{12}H_{20}N_4O_2</math></p> <p>CAS-Nr.: 51235-04-2</p> <p>Molekulargewicht: 252,3 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 								
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>Mass spectrum data (approximate):</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>m/z</th> <th>Relative Intensität [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>71</td><td>~25</td></tr> <tr><td>83</td><td>~15</td></tr> <tr><td>171</td><td>100</td></tr> </tbody> </table>		m/z	Relative Intensität [%]	71	~25	83	~15	171	100
m/z	Relative Intensität [%]								
71	~25								
83	~15								
171	100								

Tabelle 51: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 1 (**Fortsetzung**).

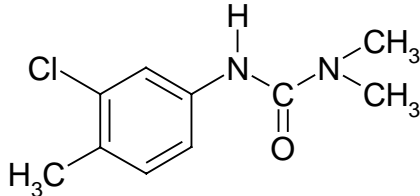
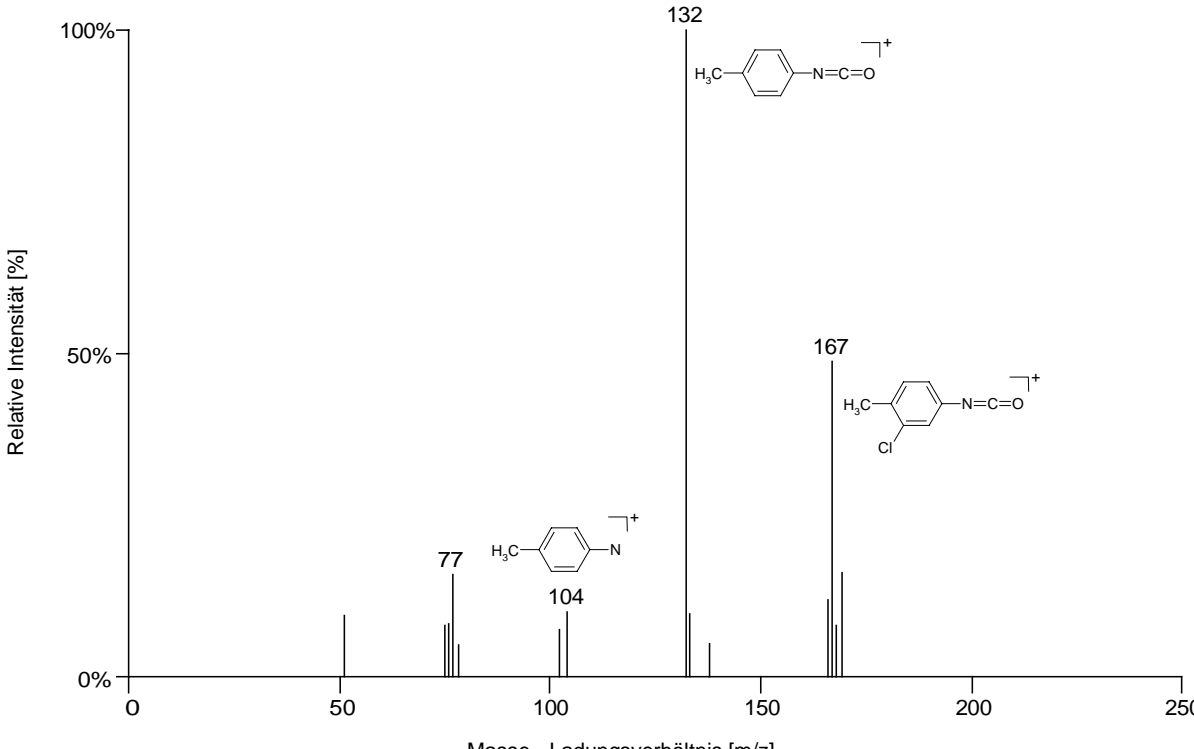
<div>Substanzbezeichnung: <b>Chlortoluron</b></div> <div>Summenformel: <b>C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O</b></div> <div>CAS-Nr.: <b>15545-48-9</b></div> <div>Molekulargewicht: <b>212,7 g/mol</b></div>	<div>Molekülstruktur</div> <div></div>															
<div>El-Massenspektrum (GC/MS) – Isocyanat</div> <div><table><thead><tr><th>m/z</th><th>Relative Intensität [%]</th><th>Chemical Structure</th></tr></thead><tbody><tr><td>77</td><td>~15</td><td><chem>Cc1ccc(N)cc1</chem></td></tr><tr><td>104</td><td>~10</td><td><chem>Cc1ccc(N)cc1</chem></td></tr><tr><td>132</td><td>100</td><td><chem>Cc1ccc(N=C=O)cc1</chem></td></tr><tr><td>167</td><td>~45</td><td><chem>Cc1cc(Cl)ccc(N=C=O)c1</chem></td></tr></tbody></table></div>		m/z	Relative Intensität [%]	Chemical Structure	77	~15	<chem>Cc1ccc(N)cc1</chem>	104	~10	<chem>Cc1ccc(N)cc1</chem>	132	100	<chem>Cc1ccc(N=C=O)cc1</chem>	167	~45	<chem>Cc1cc(Cl)ccc(N=C=O)c1</chem>
m/z	Relative Intensität [%]	Chemical Structure														
77	~15	<chem>Cc1ccc(N)cc1</chem>														
104	~10	<chem>Cc1ccc(N)cc1</chem>														
132	100	<chem>Cc1ccc(N=C=O)cc1</chem>														
167	~45	<chem>Cc1cc(Cl)ccc(N=C=O)c1</chem>														

Tabelle 51: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 1 (**Fortsetzung**).

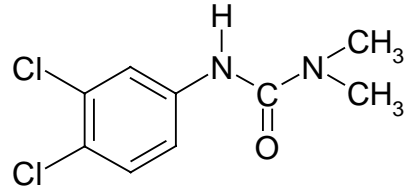
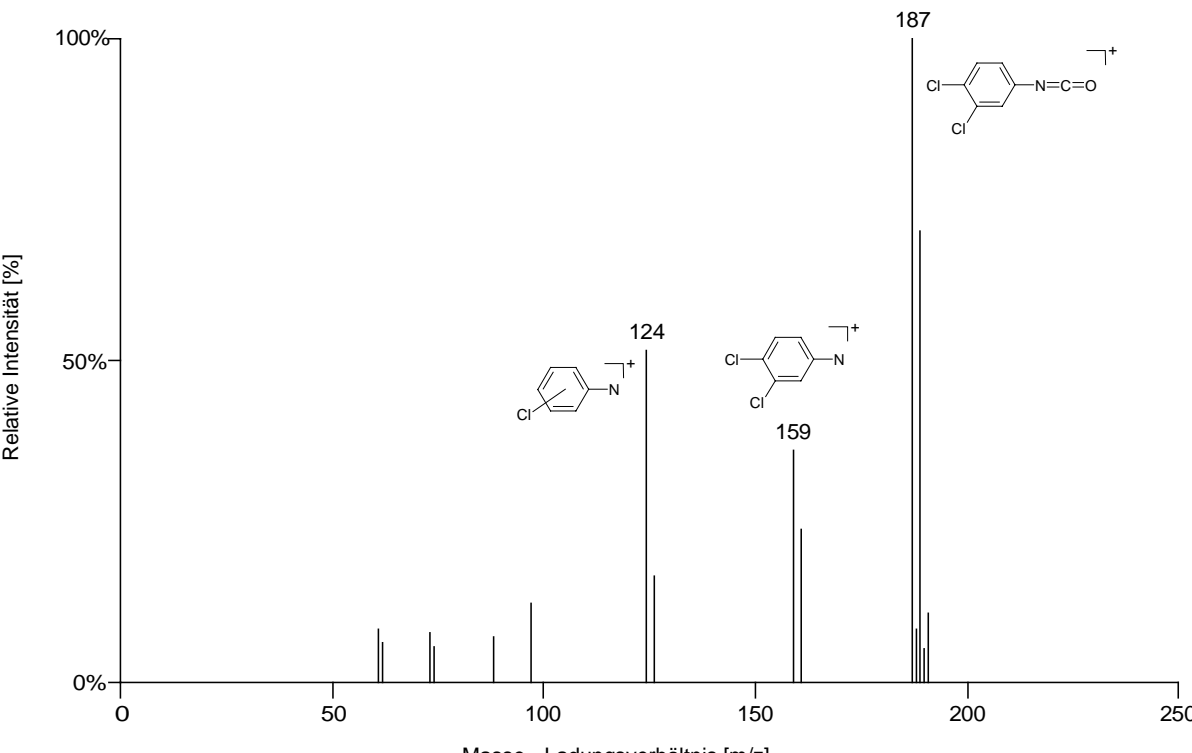
<p>Substanzbezeichnung: <b>Diuron</b></p> <p>Summenformel: <math>C_9H_{10}Cl_2N_2O</math></p> <p>CAS-Nr.: 330-54-1</p> <p>Molekulargewicht: 233,1 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – Isocyanat</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

Tabelle 51: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 1 (**Fortsetzung**).

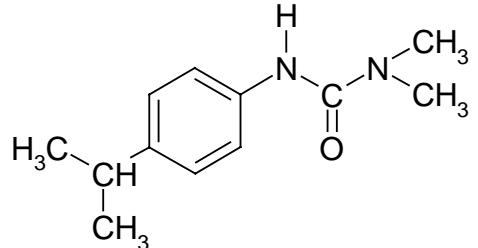
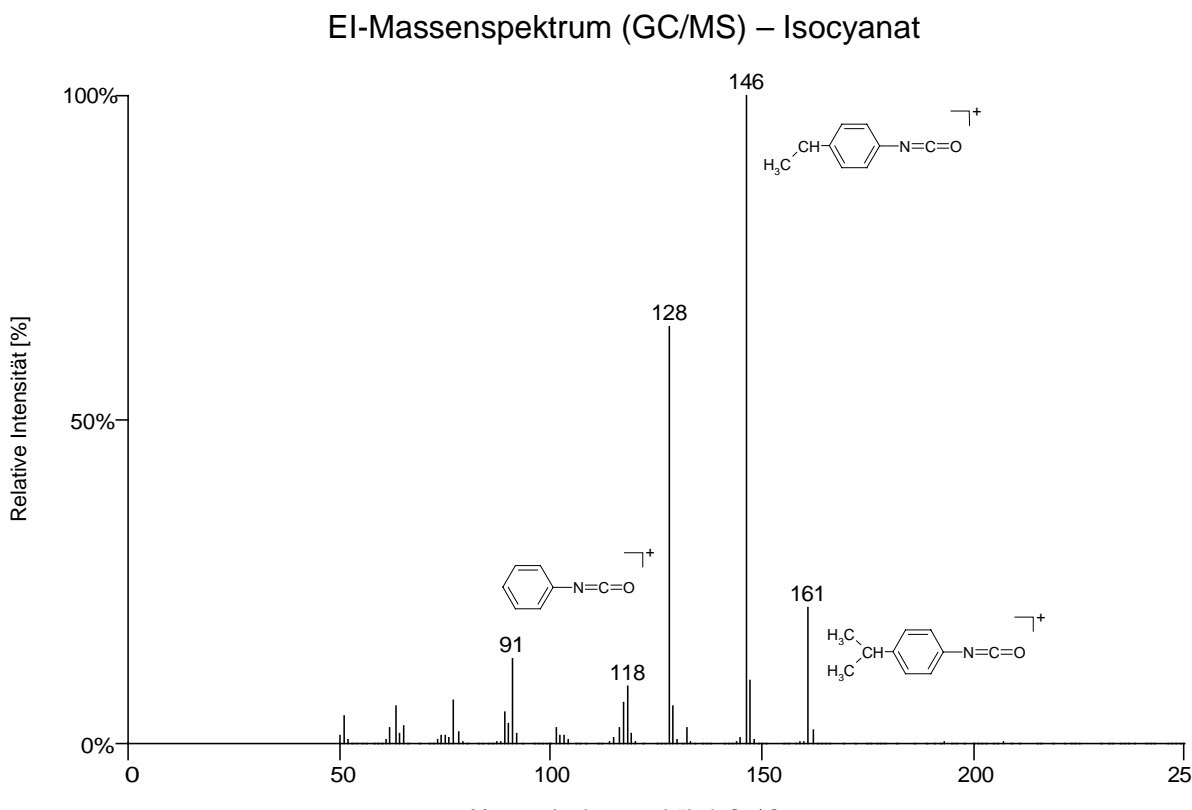
<p>Substanzbezeichnung: <b>Isoproturon</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{12}H_{18}N_2O</math></p> <p>CAS-Nr.: 34123-59-6</p> <p>Molekulargewicht: 206,3 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – Isocyanat</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

Tabelle 51: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 1 (**Fortsetzung**).

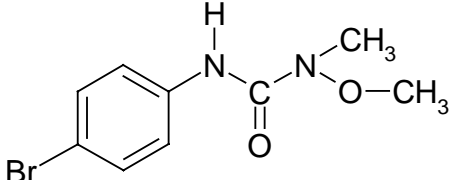
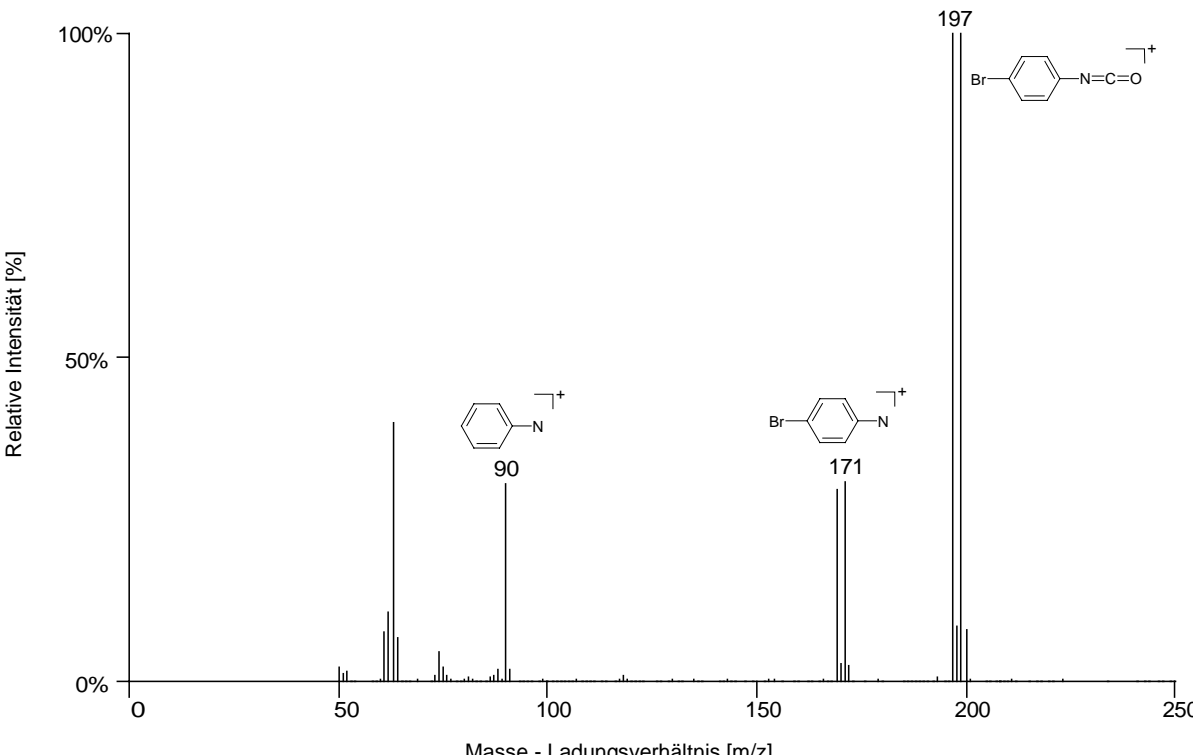
<p>Substanzbezeichnung: <b>Metobromuron</b></p> <p>Summenformel: <math>C_9H_{11}BrN_2O_2</math></p> <p>CAS-Nr.: 3060-89-7</p> <p>Molekulargewicht: 259,1 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – Isocyanat</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

Tabelle 51: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 1 (**Fortsetzung**).

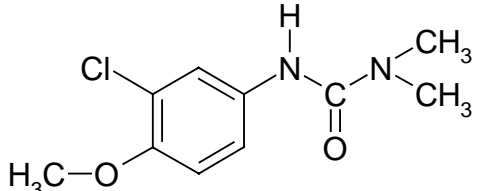
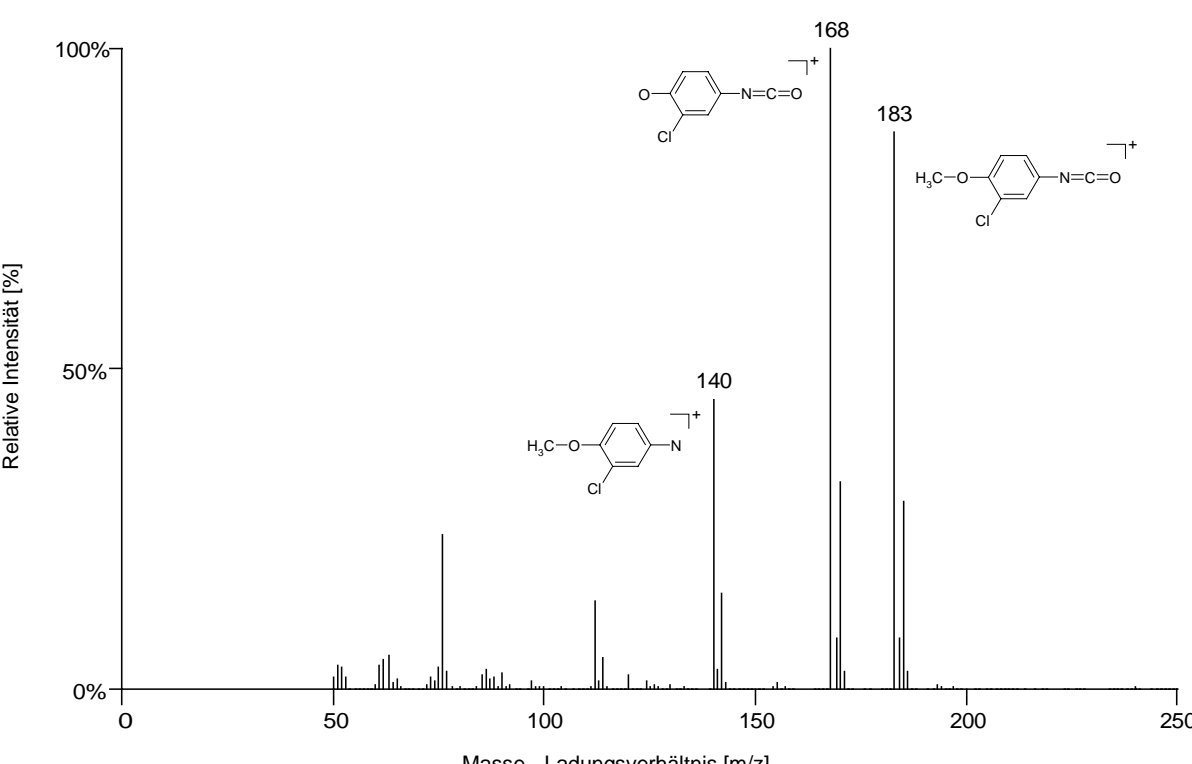
<p>Substanzbezeichnung: <b>Metoxuron</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{10}H_{13}ClN_2O_2</math></p> <p>CAS-Nr.: 19937-59-8</p> <p>Molekulargewicht: 228,7 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – Isocyanat</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>Key peaks and structures:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>m/z 168: Base peak, structure of the molecular ion <math>[M]^+</math>.</li> <li>m/z 183: Structure of the molecular ion <math>[M]^+</math> with a different fragmentation pattern.</li> <li>m/z 140: Structure of the fragment ion <math>[M-88]^+</math>.</li> <li>m/z 114: Structure of the fragment ion <math>[M-114]^+</math>.</li> </ul>	

Tabelle 51: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 1 (**Fortsetzung**).

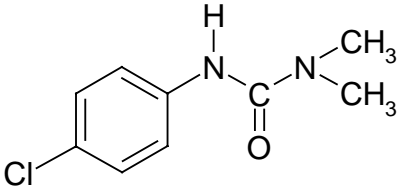
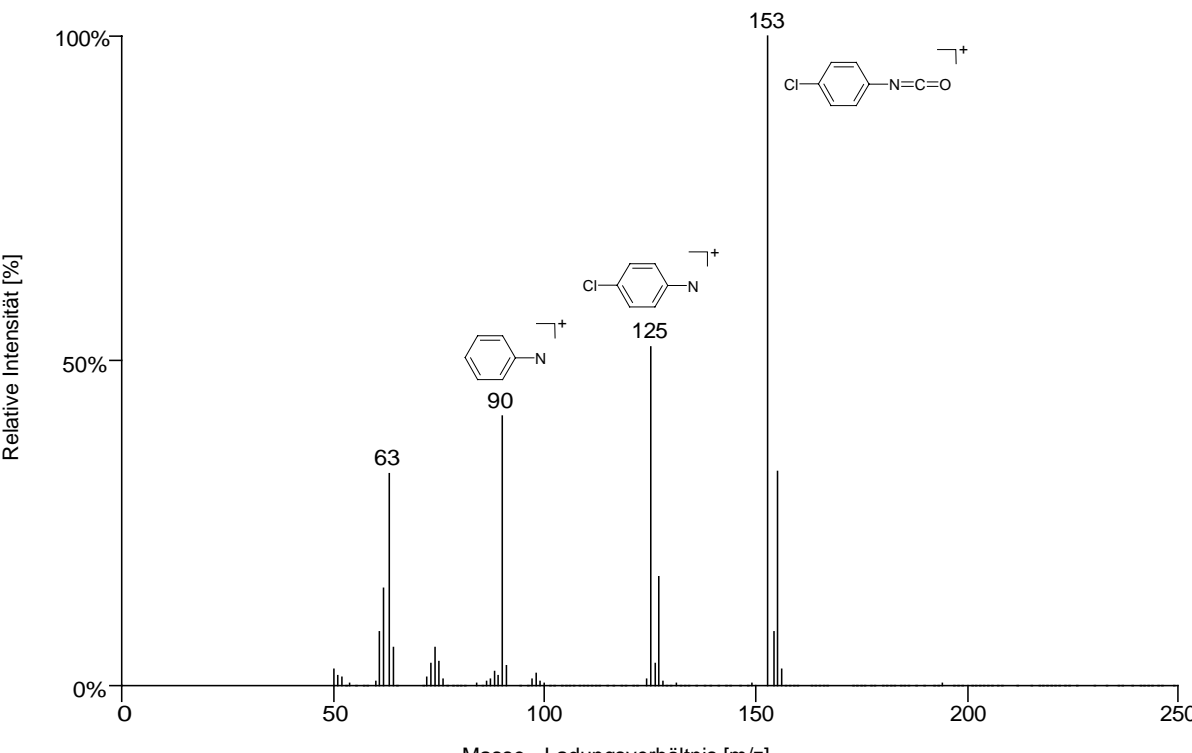
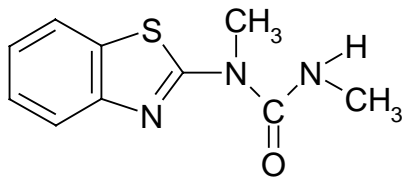
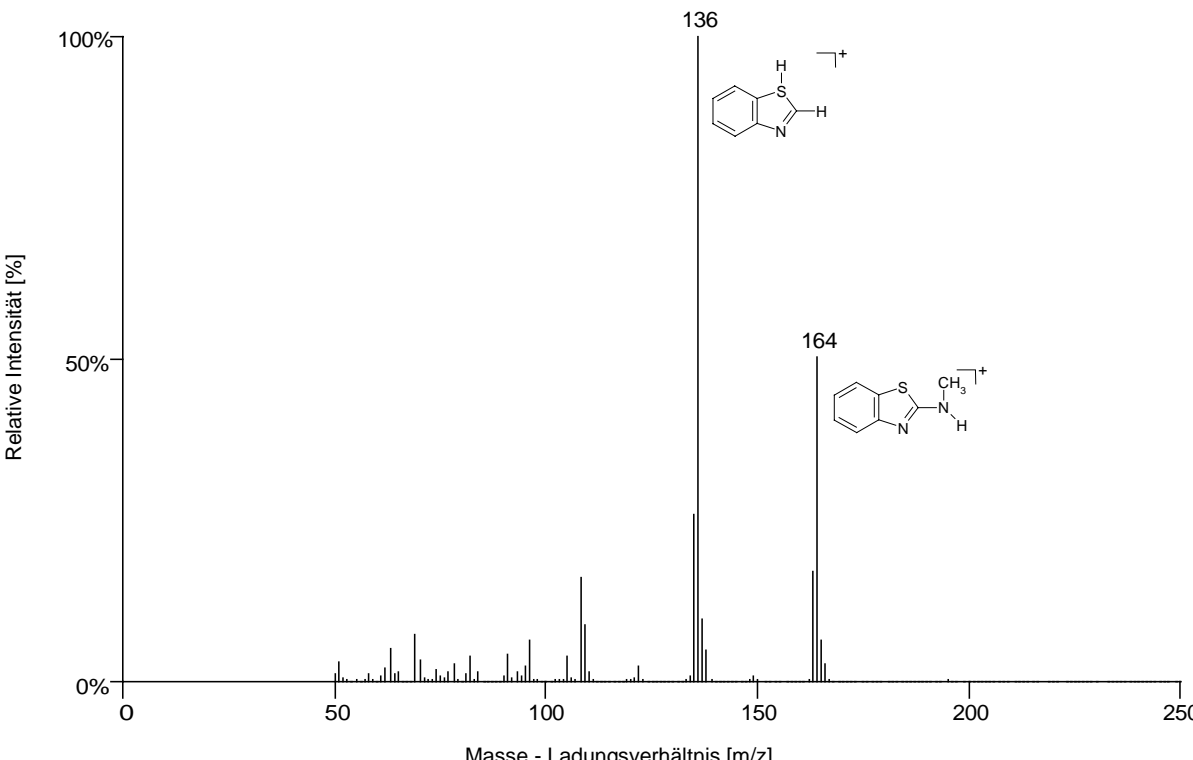
<p>Substanzbezeichnung: <b>Monuron</b></p> <p>Summenformel: <math>C_9H_{11}ClN_2O</math></p> <p>CAS-Nr.: 150-68-5</p> <p>Molekulargewicht: 198,6 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – Isocyanat</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

Tabelle 51: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 1 (**Fortsetzung**).

<p>Substanzbezeichnung: <b>Methabenzthiazuron</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{10}H_{11}N_3OS</math></p> <p>CAS-Nr.: 18691-97-9</p> <p>Molekulargewicht: 221,3 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – N-Methyl-2-benzothiazolamin</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	



### 8.1.2 Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen

Tabelle 52: Konzentrationen der Lösungen, die bei flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 1 verwendet wurden.

Verbindung	Stammlösung [mg/l]	Lösung für Direktinjektionen [mg/l]	Multi-Level-Lösungen für die SPME-Versuche [µg/l]		
			Level 1	Level 2	Level 3
Bromacil	673,33	4,04	101	202	404
Carbofuran	693,33	4,16	104	208	416
Chloridazon	673,33	4,04	101	202	404
Chlortoluron	686,67	4,14	103	206	412
Diuron	673,33	4,04	101	202	404
Hexazinon	666,67	4,00	100	200	400
Isoproturon	680,00	4,08	102	204	408
Methabenzthiazuron	666,67	4,00	100	200	400
Metobromuron	686,67	4,12	103	206	412
Metoxuron	680,00	4,08	102	204	408
Monuron	680,00	4,08	102	204	408

Tabelle 53: Konzentrationen der Lösungen, die bei gaschromatographischen Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 1 verwendet wurden.

Verbindung	Stammlösung [µg/l]	Lösung für Direktinjektionen [µg/l]	Multi-Level-Lösungen für die SPME-Versuche [µg/l]						
			Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5	Level 6	Level 7
Bromacil	5038,80	1007,76	0,050	0,202	0,504	1,008	5,039	10,078	25,195
Carbofuran	4985,14	997,03	0,050	0,199	0,499	0,997	4,985	9,970	24,925
Chloridazon	4752,00	950,40	0,048	0,190	0,475	0,950	4,752	9,504	23,760
Chlortoluron	4778,81	955,76	0,048	0,191	0,478	0,956	4,779	9,558	23,895
Diuron	4720,00	944,00	0,047	0,189	0,472	0,944	4,720	9,440	23,600
Hexazinon	5132,16	1026,43	0,051	0,205	0,513	1,026	5,132	10,264	25,660
Isoproturon	4775,22	955,04	0,048	0,191	0,478	0,955	4,775	9,550	23,875
Methabenzthiazuron	5013,36	1002,67	0,050	0,201	0,501	1,003	5,013	10,027	25,068
Metobromuron	4918,32	983,66	0,049	0,197	0,492	0,984	4,918	9,837	24,593
Metoxuron	4811,40	962,28	0,048	0,192	0,481	0,962	4,811	9,623	24,058
Monuron	4775,76	955,15	0,048	0,191	0,478	0,955	4,776	9,552	23,880

### 8.1.3 Zur Quantifizierung verwendete Fragmentationen

Tabelle 54: Wichtige, für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen der Verbindungen aus Gruppe 1.

Verbindung	nachgewiesen als	charakteristische, für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen (m/z)
Monuron	4-Chlorphenylisocyanat	90, 125, 153
Metobromuron	4-Bromphenylisocyanat	170, 197, 199
Isoproturon	4-Isopropylphenylisocyanat	128, 146, 161
Chlortoluron	3-Chlor-4-methylphenylisocyanat	132, 167, 169
Diuron	3,4-Dichlorphenylisocyanat	124, 159, 187
Metoxuron	4-Methoxyphenylisocyanat	140, 168, 183
Methabenzthiazuron	N-Methyl-2-benzothiazolamin	108, 136, 164
Carbofuran	unzersetzte Verbindung	131, 149, 164
Bromacil	unzersetzte Verbindung	190, 205, 207
Chloridazon	unzersetzte Verbindung	220 - 223
Hexazinon	unzersetzte Verbindung	71, 83, 171

### 8.1.4 Adsorptionszeitprofile

Tabelle 55: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion.

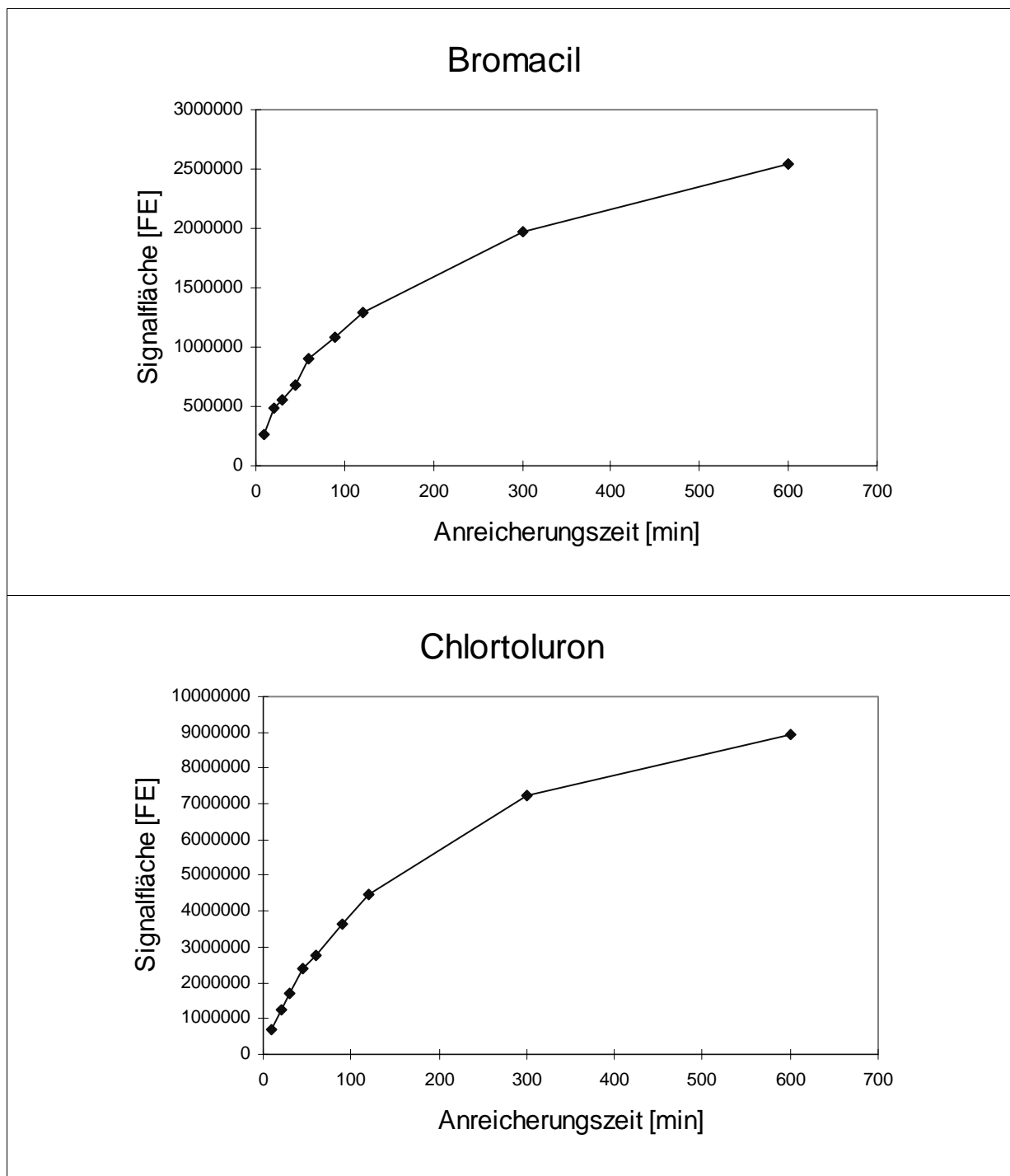


Tabelle 55: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung mittels PDMS/DVB-Faser und gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion **(Fortsetzung)**.

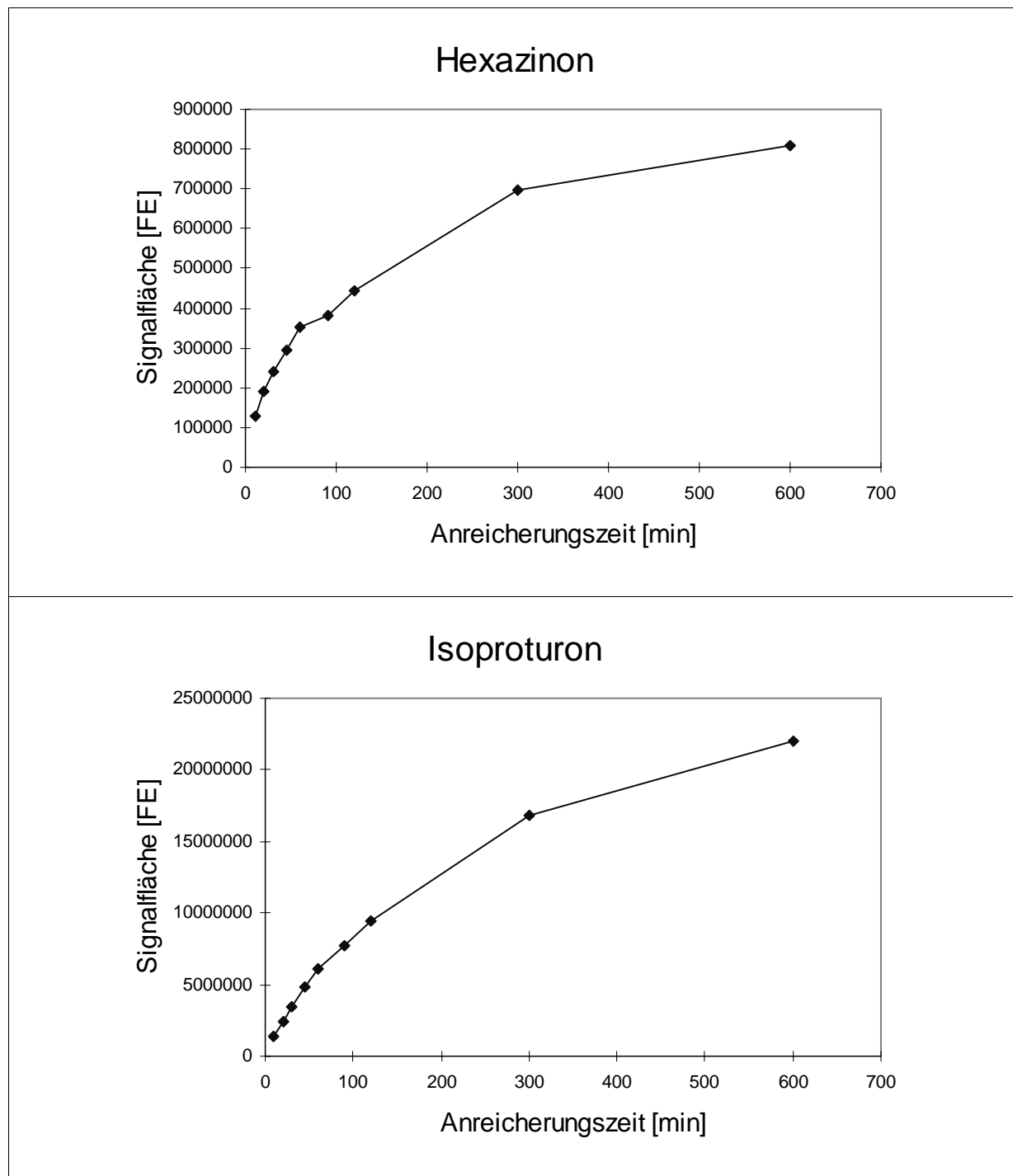


Tabelle 55: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung mittels PDMS/DVB-Faser und gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion **(Fortsetzung)**.

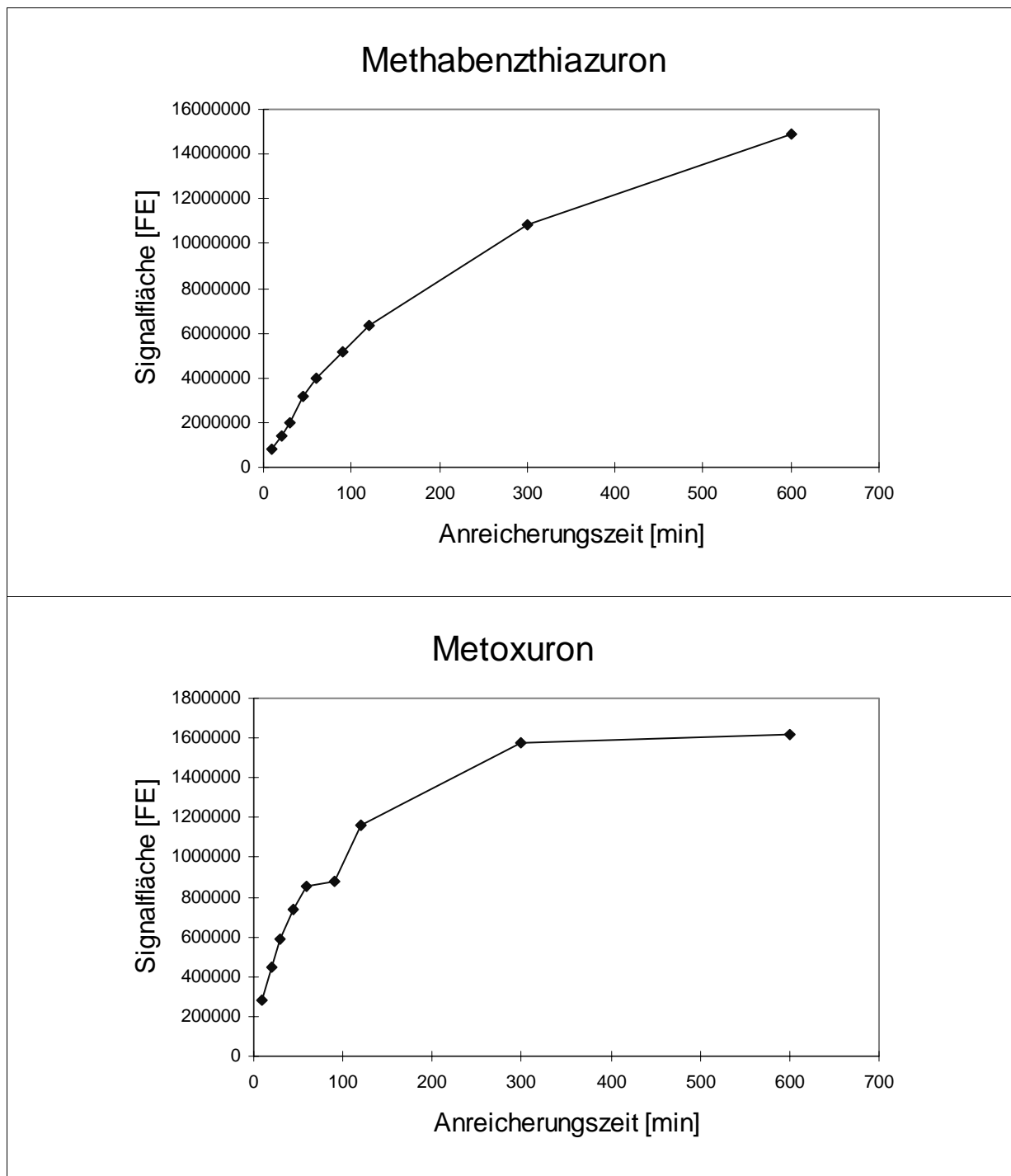


Tabelle 55: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung mittels PDMS/DVB-Faser und gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion **(Fortsetzung)**.

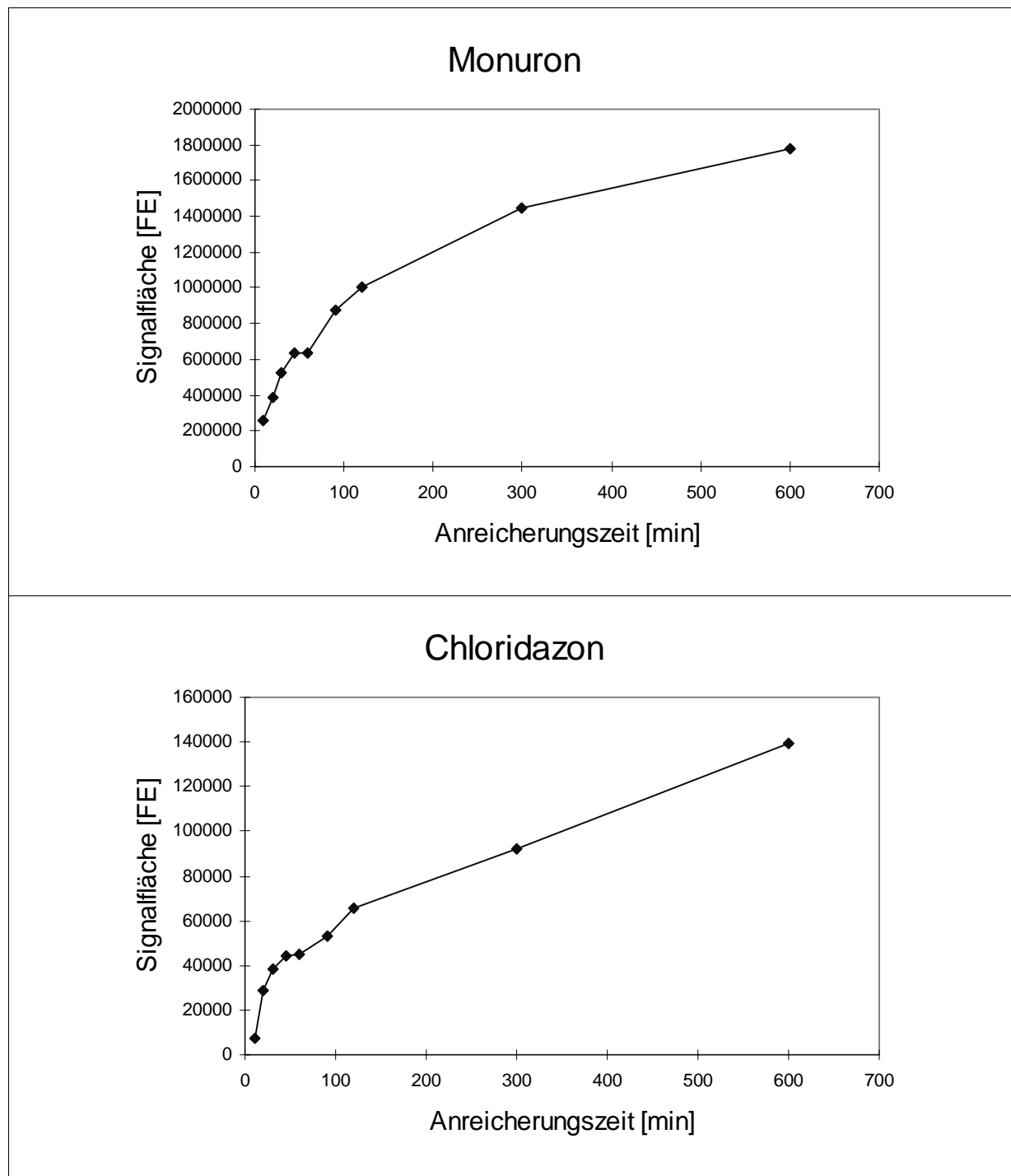


Tabelle 55: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung mittels PDMS/DVB-Faser und gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion **(Fortsetzung)**.

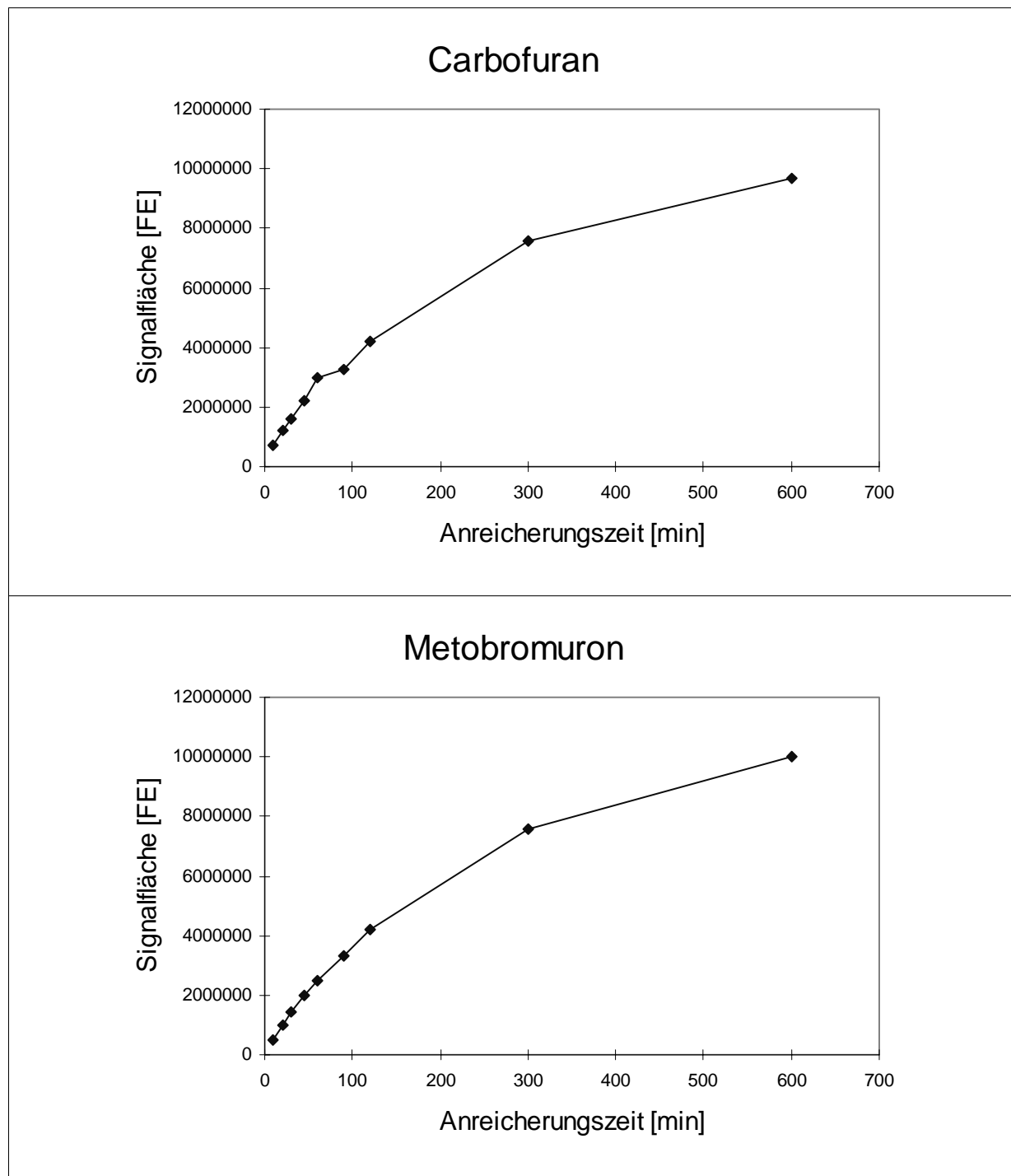
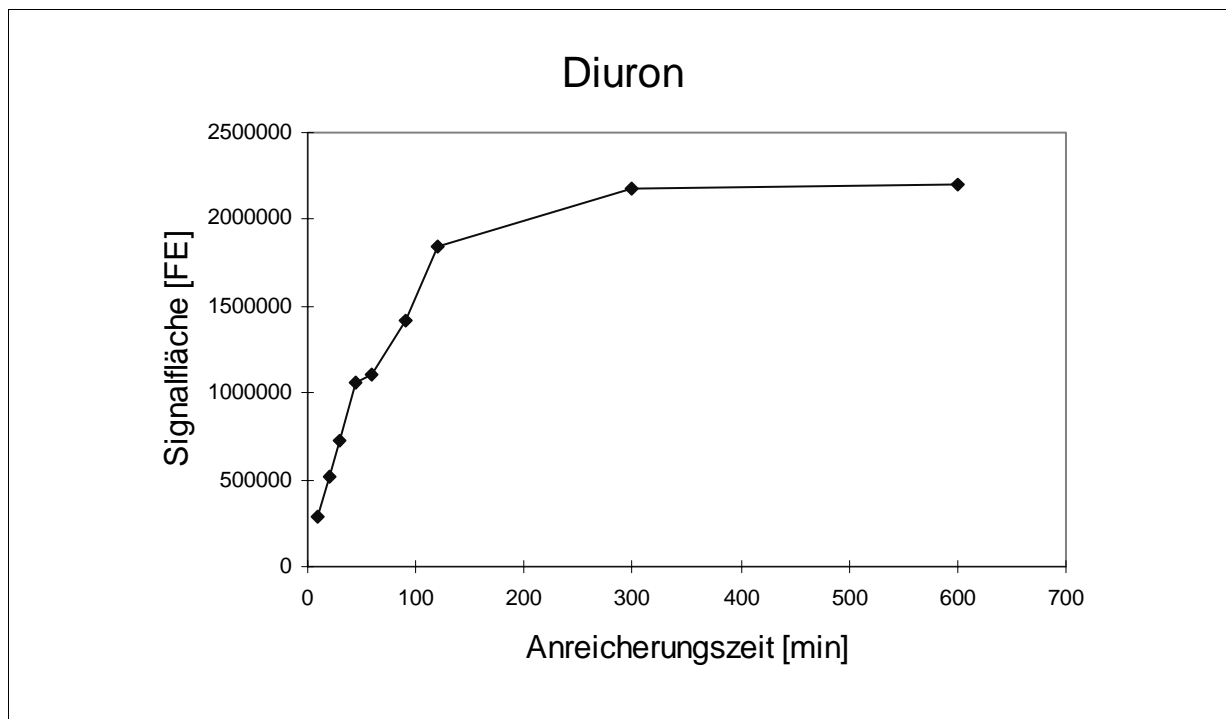




Tabelle 55: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung mittels PDMS/DVB-Faser und gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion **(Fortsetzung)**.



## 8.1.5 Validierungskenndaten

Tabelle 56: Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und HPLC.

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (100 – 400 µg/l, 3 Niveaus)	RSA [%], n = 4	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 5 \text{ ml}$
Chloridazon	30	0,9999	1,5	1,01
Hexazinon	80	0,9988	1,1	0,83
Metoxuron	20	0,9994	3,0	1,97
Bromacil	50	1,0000	3,5	1,61
Monuron	10	1,0000	4,2	2,11
Carbofuran	80	0,9983	7,2	1,96
Methabenzthiazuron	03	0,9998	3,6	7,99
Chlortoluron	04	0,9997	3,6	5,57
Isoproturon	07	0,9992	3,7	4,52
Diuron	02	1,0000	3,1	10,45
Metobromuron	04	0,9997	4,1	6,59

Tabelle 57: Statistische Parameter für die gaschromatographische Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatisierter Anreicherung mittels SPME und massenselektiver Detektion.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,05 - 10 µg/l, 5 Niveaus)	RSA [%], n = 10	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 8 \text{ ml}$
Monuron	4-Chlorphenylisocyanat	0,053	0,9969	7,54	5,52
Metobromuron	4-Bromphenylisocyanat	0,019	0,9997	10,26	51,36
Isoproturon	4-Isopropylphenylisocyanat	0,005	0,9996	6,89	31,30
Chlortoluron	3-Chlor-4-methylphenylisocyanat	0,013	0,9998	10,12	13,85
Diuron	3,4-Dichlorphenylisocyanat	0,048	0,9968	15,78	8,84
Metoxuron	4-Methoxyphenylisocyanat	0,047	0,9925	13,83	2,02
Methabenzthiazuron	N-Methyl-2-benzothiazolamin	0,013	0,9987	6,32	27,70
Carbofuran	unzersetzte Verbindung	0,038	0,9992	10,62	8,80
Bromacil	unzersetzte Verbindung	0,211	0,9880	5,14	1,59
Chloridazon *)	unzersetzte Verbindung	0,254	0,9992	5,55	1,54
Hexazinon	unzersetzte Verbindung	0,367	0,9914	7,16	0,41

\*) Die Anreicherungen erfolgten bei dieser Verbindung mittels CW/DVB-Faser.

## 8.2 Substanzen der Gruppe 2

### 8.2.1 Molekülstrukturen und EI-Massenspektren

Tabelle 58: Molekülstrukturen und EI-Massenspektren von Verbindungen aus Gruppe 2.

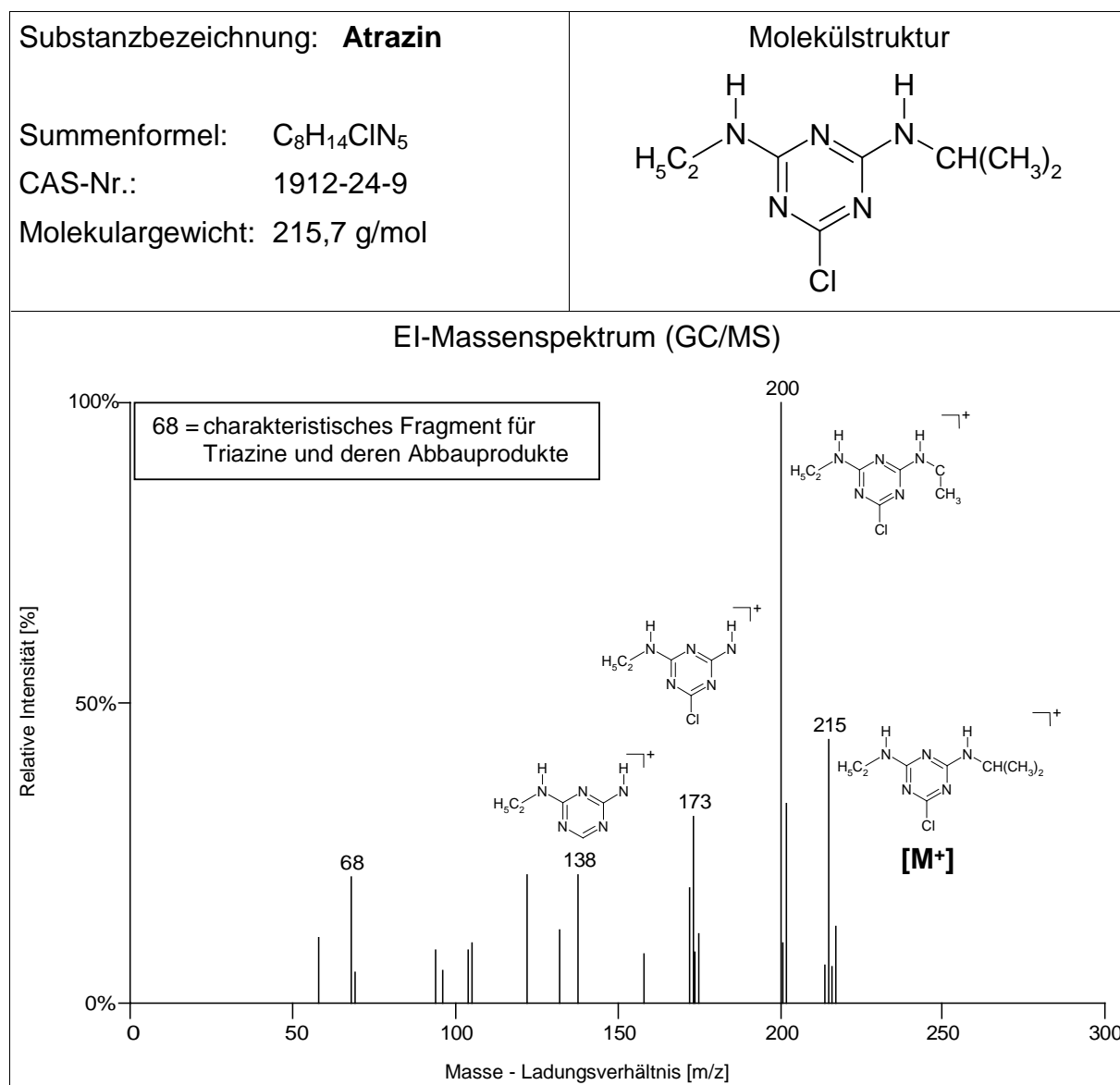


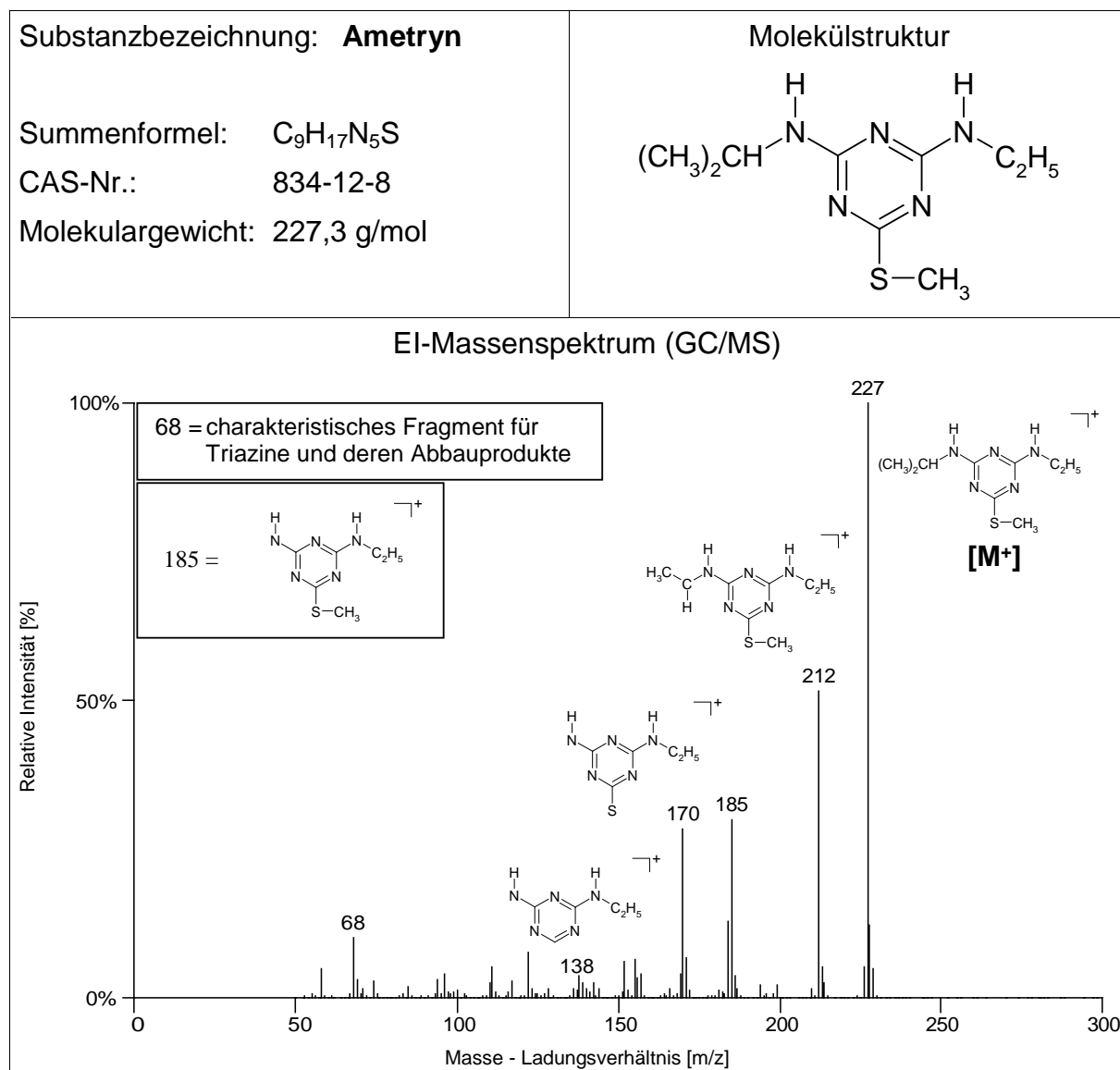
Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

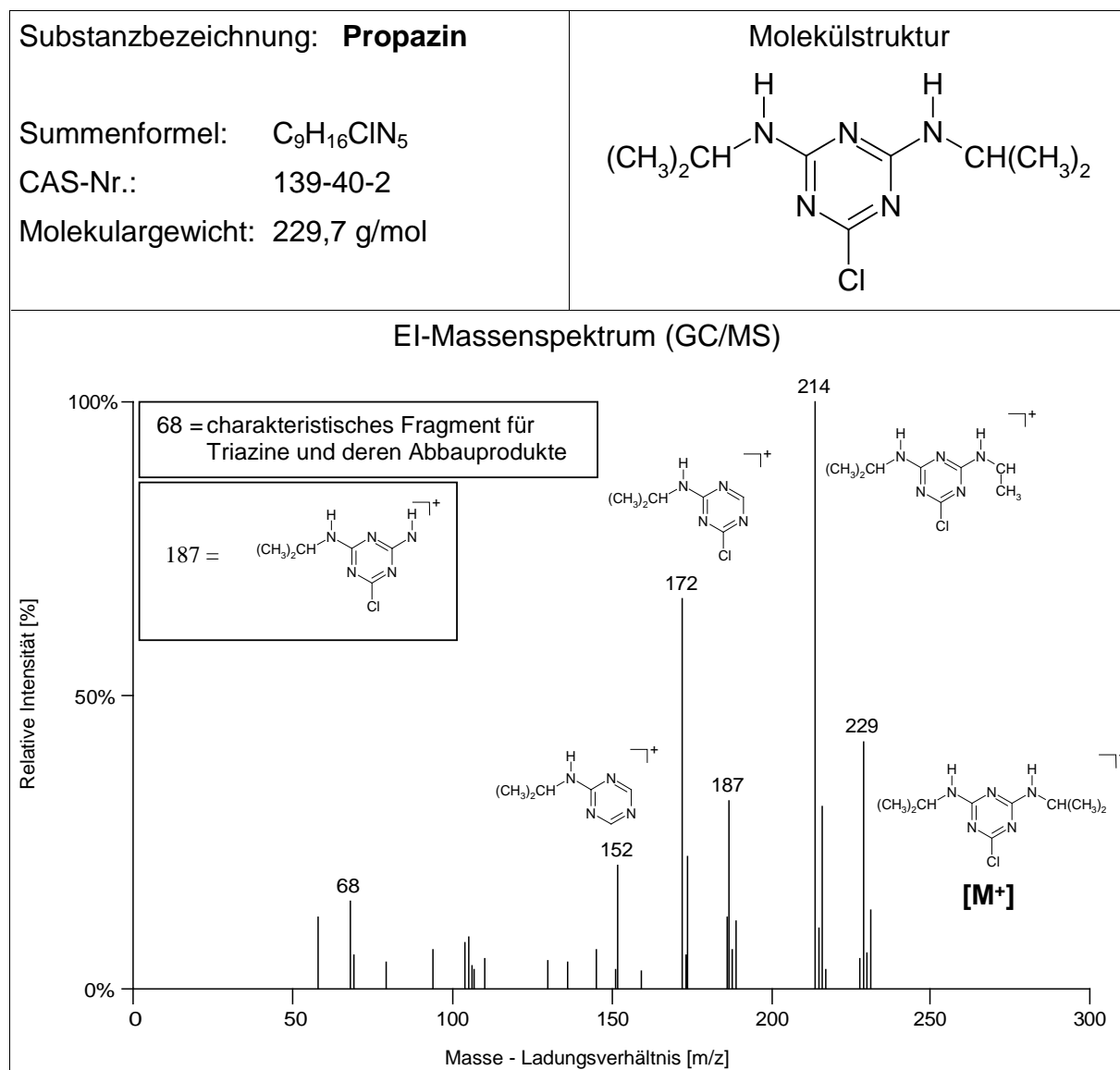


Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

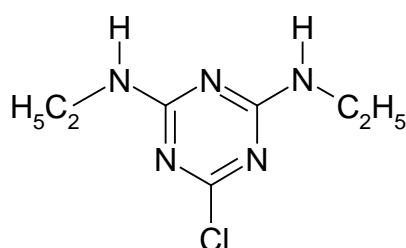
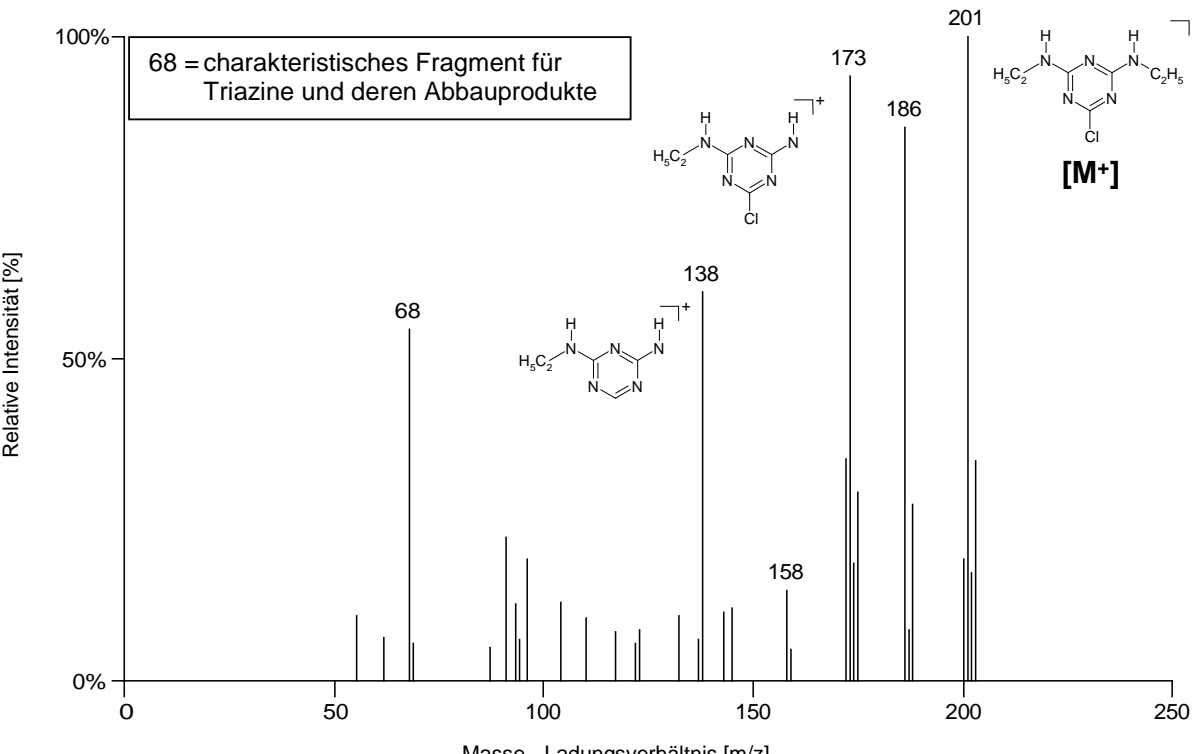
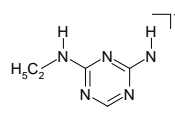
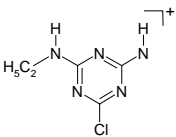
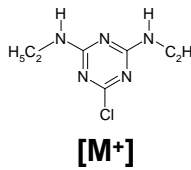
<p>Substanzbezeichnung: <b>Simazin</b></p> <p>Summenformel: <math>C_7H_{12}ClN_5</math></p> <p>CAS-Nr.: 122-34-9</p> <p>Molekulargewicht: 201,7 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>68 = charakteristisches Fragment für Triazine und deren Abbauprodukte</p> <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>173</p> <p>186</p> <p>201</p> <p>68</p> <p>138</p> <p>158</p> <p>          <b>[M<sup>+</sup>]</b> </p>	

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

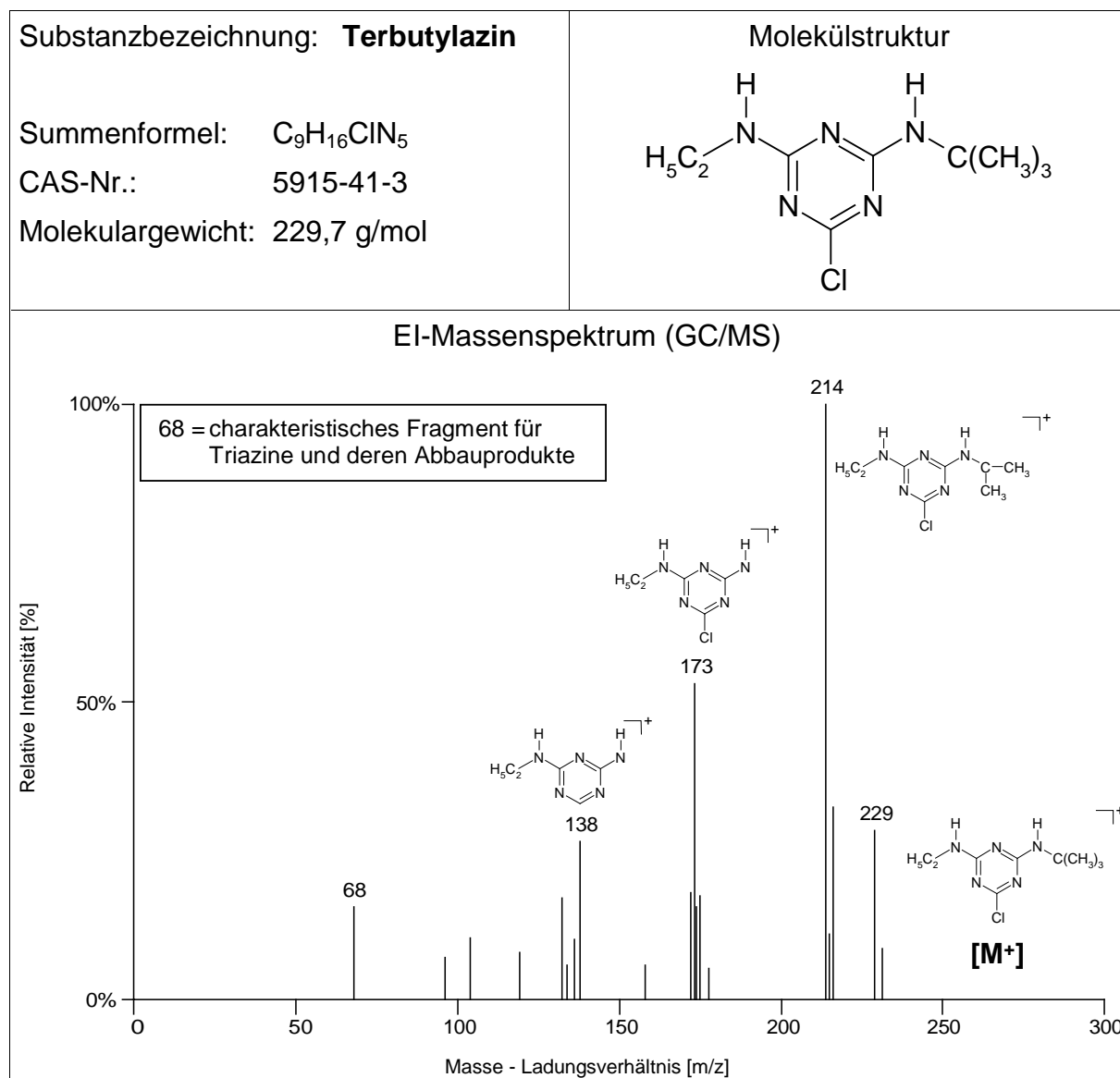




Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

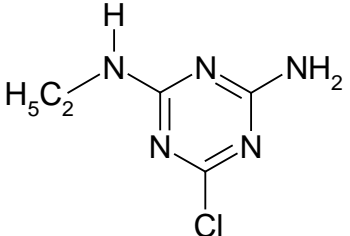
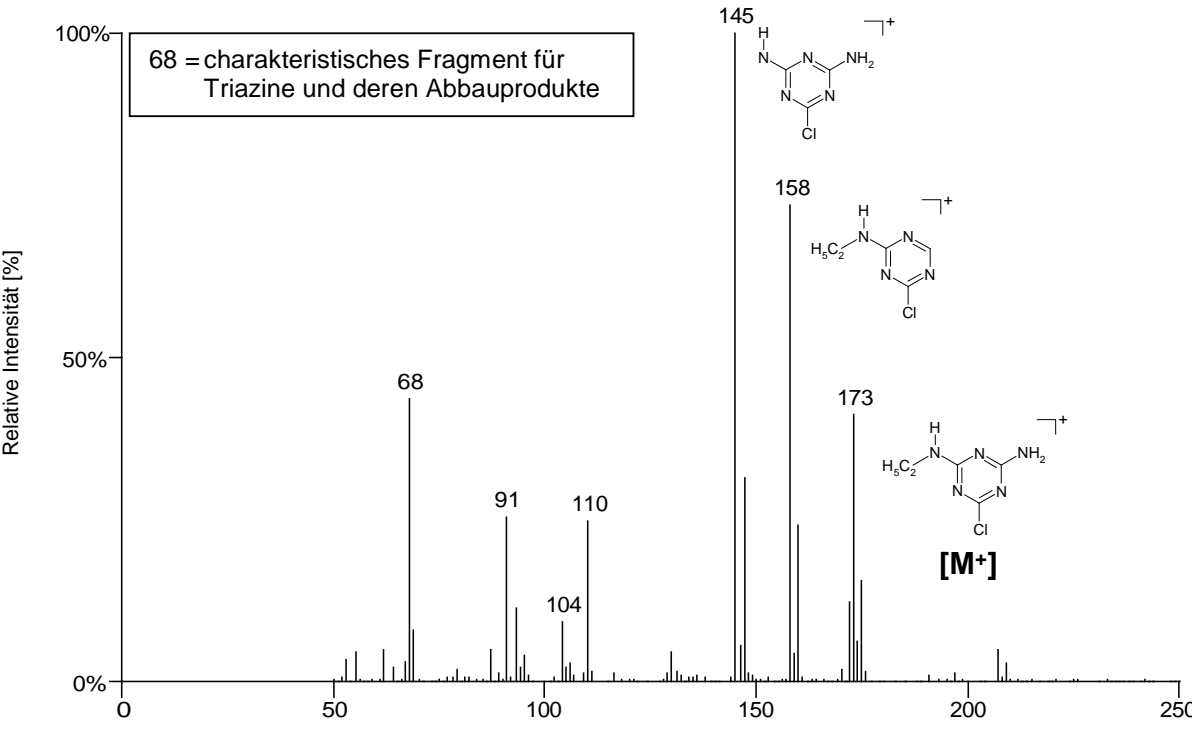
<p>Substanzbezeichnung: <b>Desisopropyltriazin</b></p> <p>Summenformel: <math>C_5H_8ClN_5</math></p> <p>CAS-Nr.: 1007-28-9</p> <p>Molekulargewicht: 173,6 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p style="text-align: center;">EI-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>68 = charakteristisches Fragment für Triazine und deren Abbauprodukte</p> <p>145 <math>\text{H}_2\text{N}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3-\text{Cl}^+</math></p> <p>158 <math>\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3-\text{Cl}^+</math></p> <p>173 <math>\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3-\text{Cl}^+</math> <b>[M<sup>+</sup>]</b></p> <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

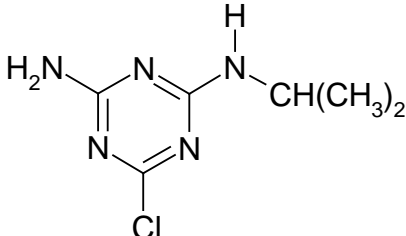
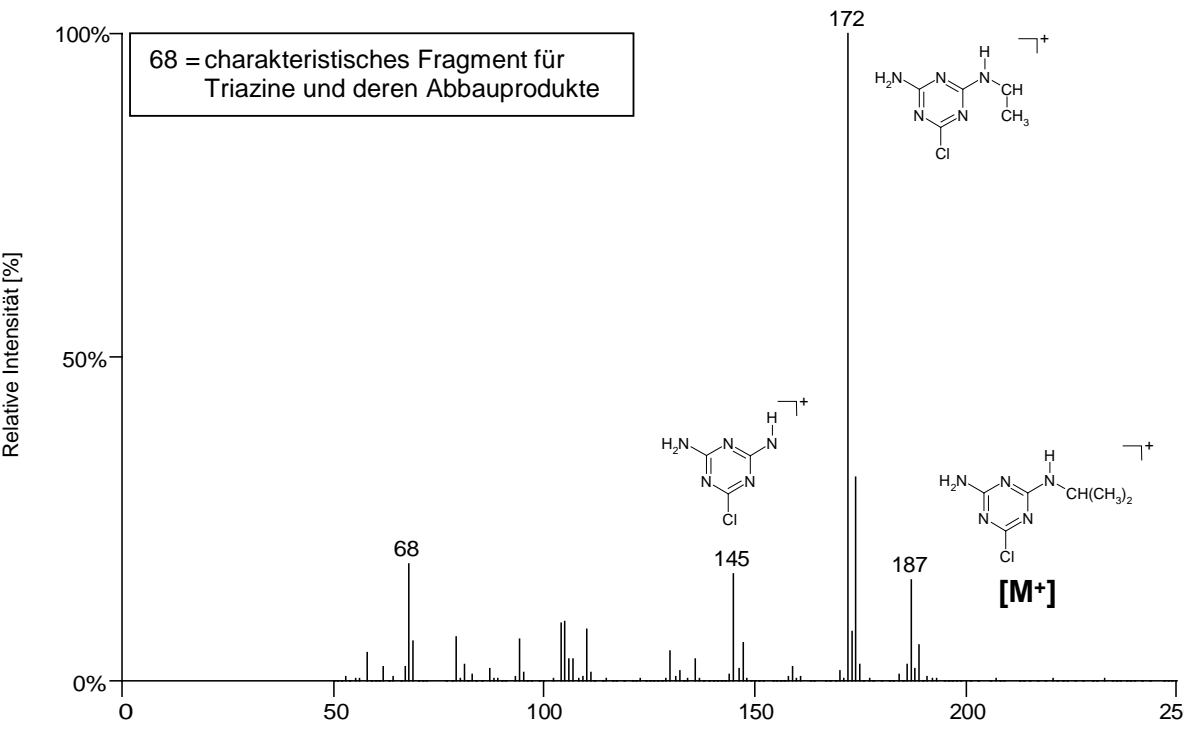
<p>Substanzbezeichnung: <b>Desethylatrazin</b></p> <p>Summenformel: <math>C_6H_{10}ClN_5</math></p> <p>CAS-Nr.: 6190-65-4</p> <p>Molekulargewicht: 187,7 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>68 = charakteristisches Fragment für Triazine und deren Abbauprodukte</p> <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>172</p> <p>68</p> <p>145</p> <p>187</p> <p><b>[M<sup>+</sup>]</b></p>	

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

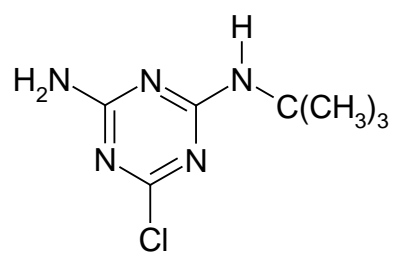
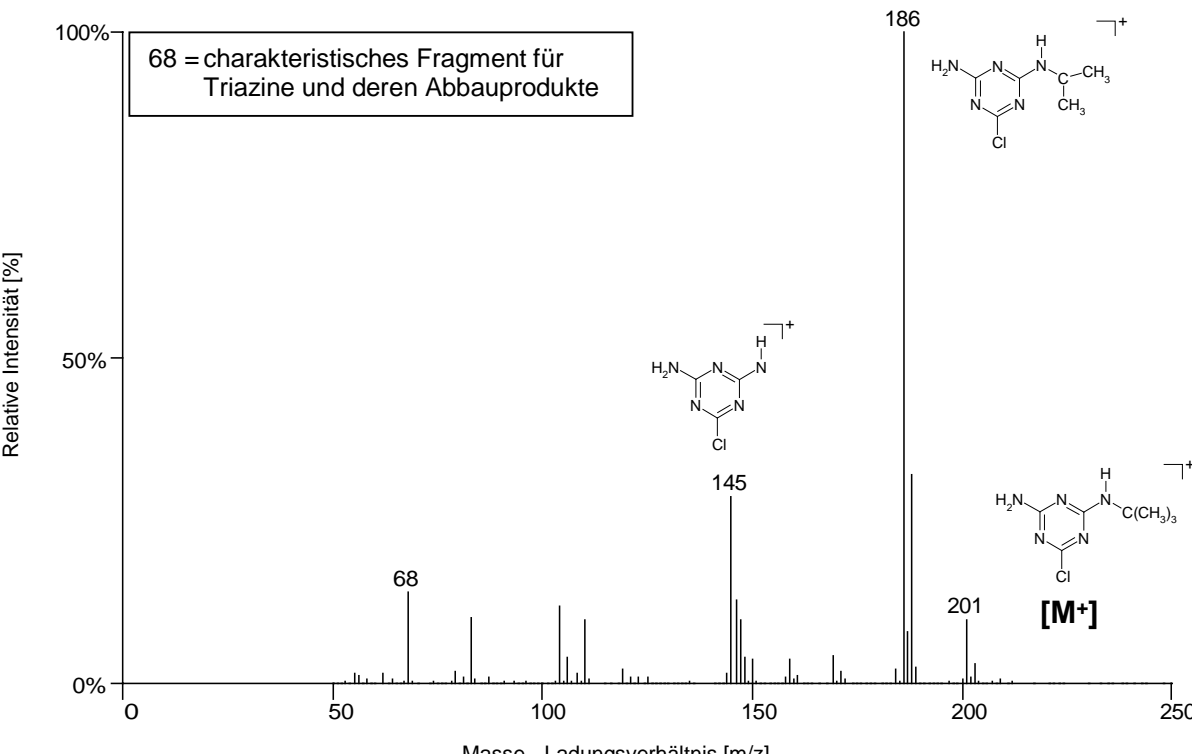
<p>Substanzbezeichnung: <b>Desethylterbutylazin</b></p> <p>Summenformel: <math>C_7H_{12}ClN_5</math></p> <p>CAS-Nr.: 30125-63-4</p> <p>Molekulargewicht: 201,7 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>68 = charakteristisches Fragment für Triazine und deren Abbauprodukte</p> <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>186</p> <p>145</p> <p>201</p> <p>68</p> <p>[M<sup>+</sup>]</p>	

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

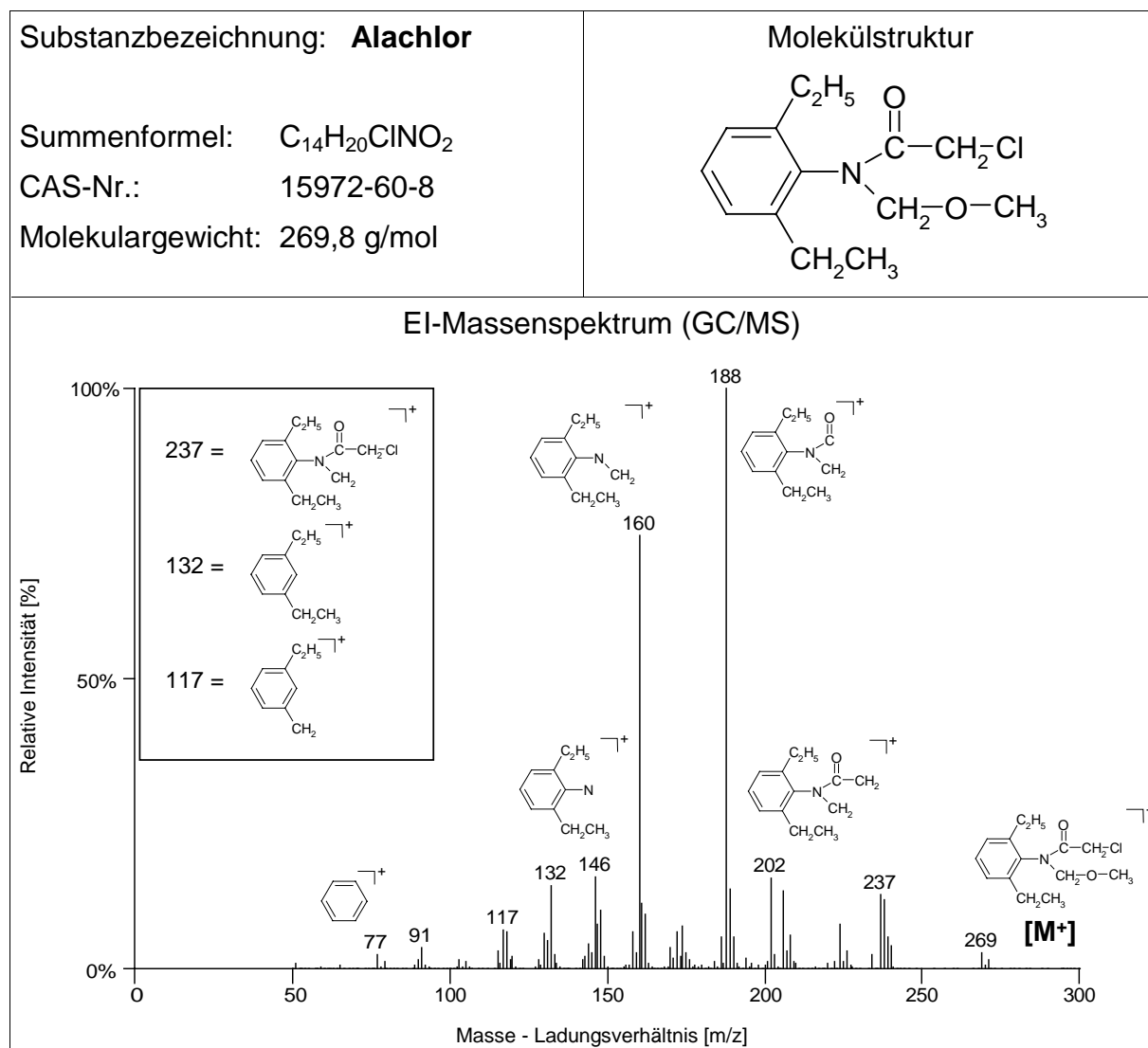
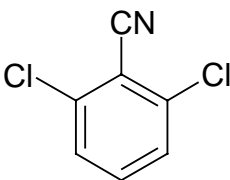
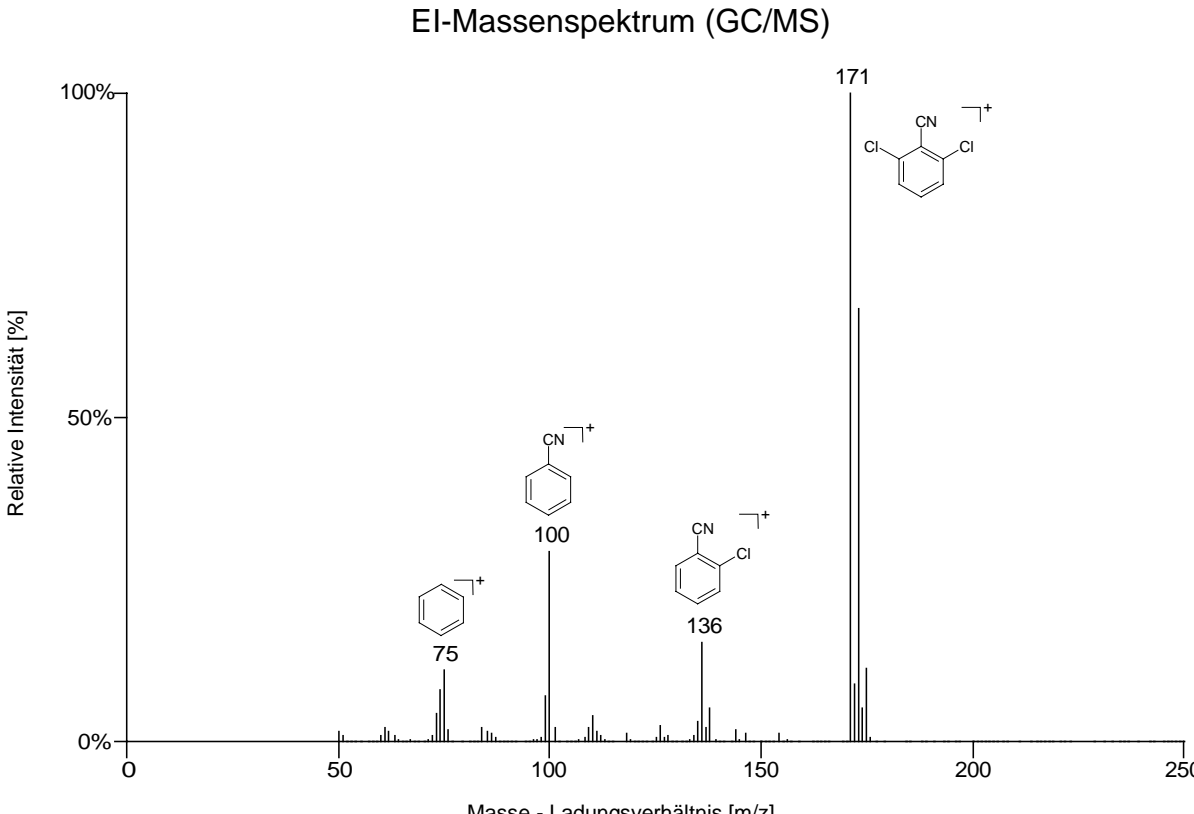


Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

Substanzbezeichnung: <b>Dichlobenil</b>	Molekülstruktur
Summenformel: <b>C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>N</b>	
CAS-Nr.: <b>1194-65-6</b>	
Molekulargewicht: <b>172,0 g/mol</b>	

El-Massenspektrum (GC/MS)



Mass spectrum showing relative intensity (%) versus mass-to-charge ratio (m/z). The base peak is at m/z 171. Other significant peaks are labeled at m/z 75, 100, and 136. Chemical structures of the corresponding ions are shown above the peaks.

m/z	Relative Intensity (%)	Chemical Structure
75	~20	<chem>c1ccccc1</chem> <sup>+</sup>
100	~40	<chem>c1ccc(cc1)C#N</chem> <sup>+</sup>
136	~25	<chem>c1ccc(cc1C#N)Cl</chem> <sup>+</sup>
171	100	<chem>c1ccc(cc1C#N)Cl</chem> <sup>+</sup>

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

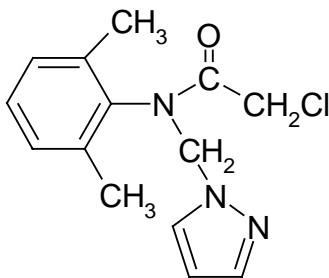
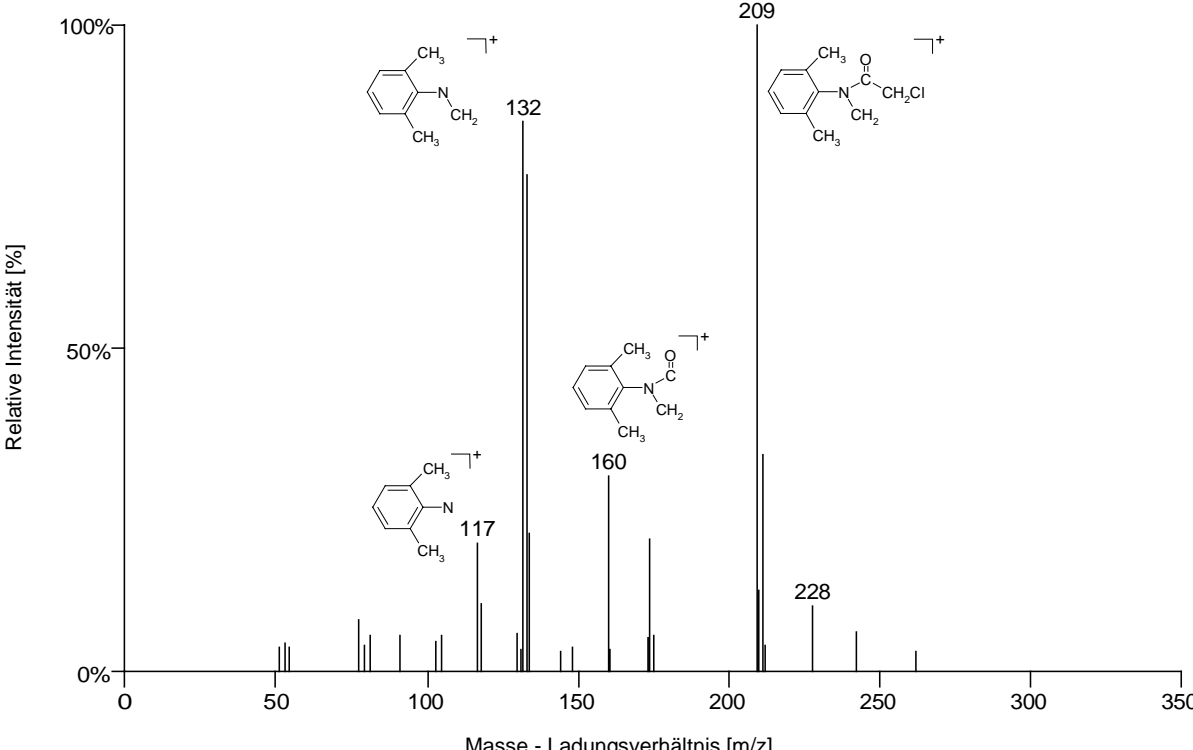
<p>Substanzbezeichnung: <b>Metazachlor</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{14}H_{16}ClN_3O</math></p> <p>CAS-Nr.: 67129-08-2</p> <p>Molekulargewicht: 277,8 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p> 	

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

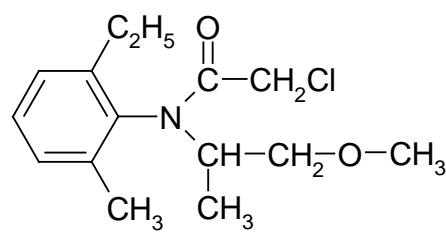
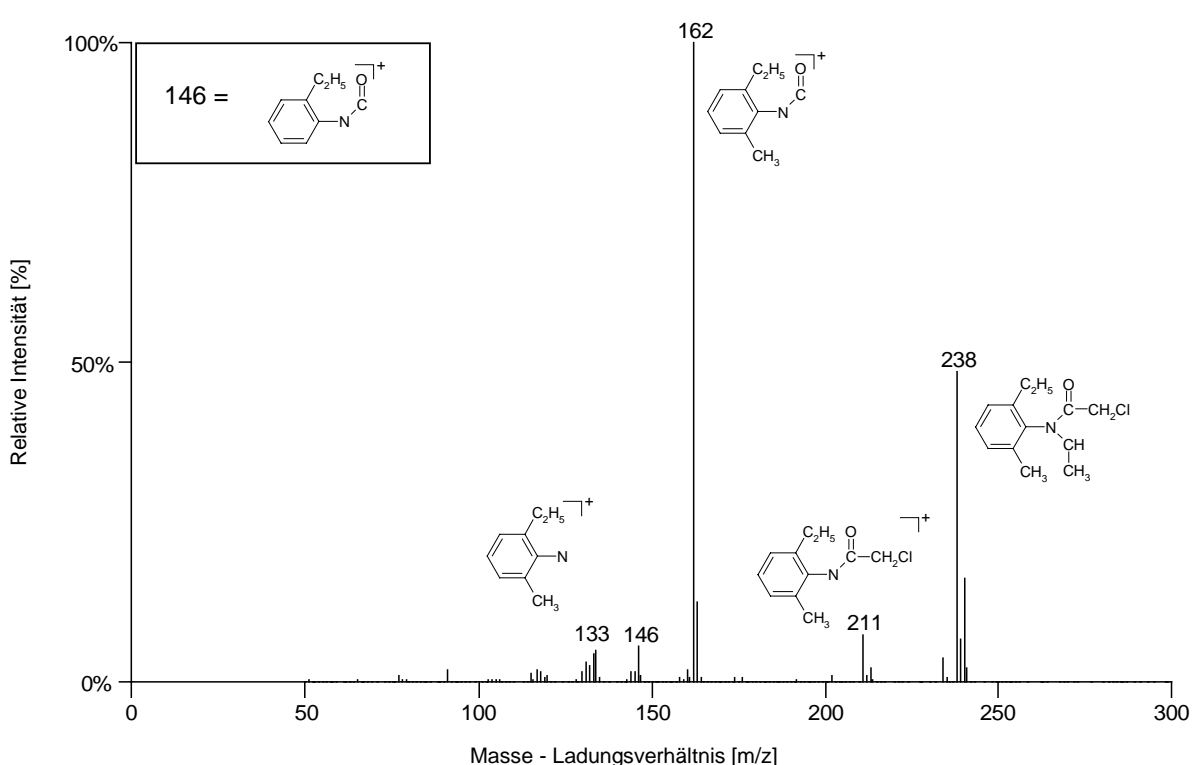
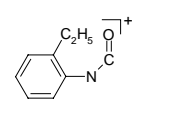
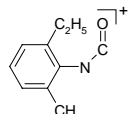
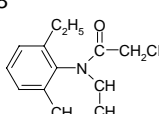
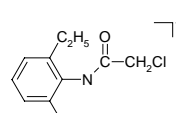
<p>Substanzbezeichnung: <b>Metolachlor</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{15}H_{22}ClNO_2</math></p> <p>CAS-Nr.: 51218-45-2</p> <p>Molekulargewicht: 283,8 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>146 = </p> <p>162 </p> <p>238 </p> <p>211 </p>	

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

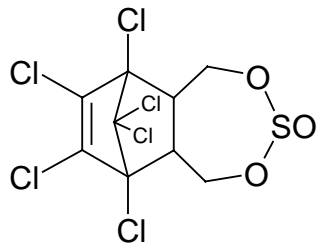
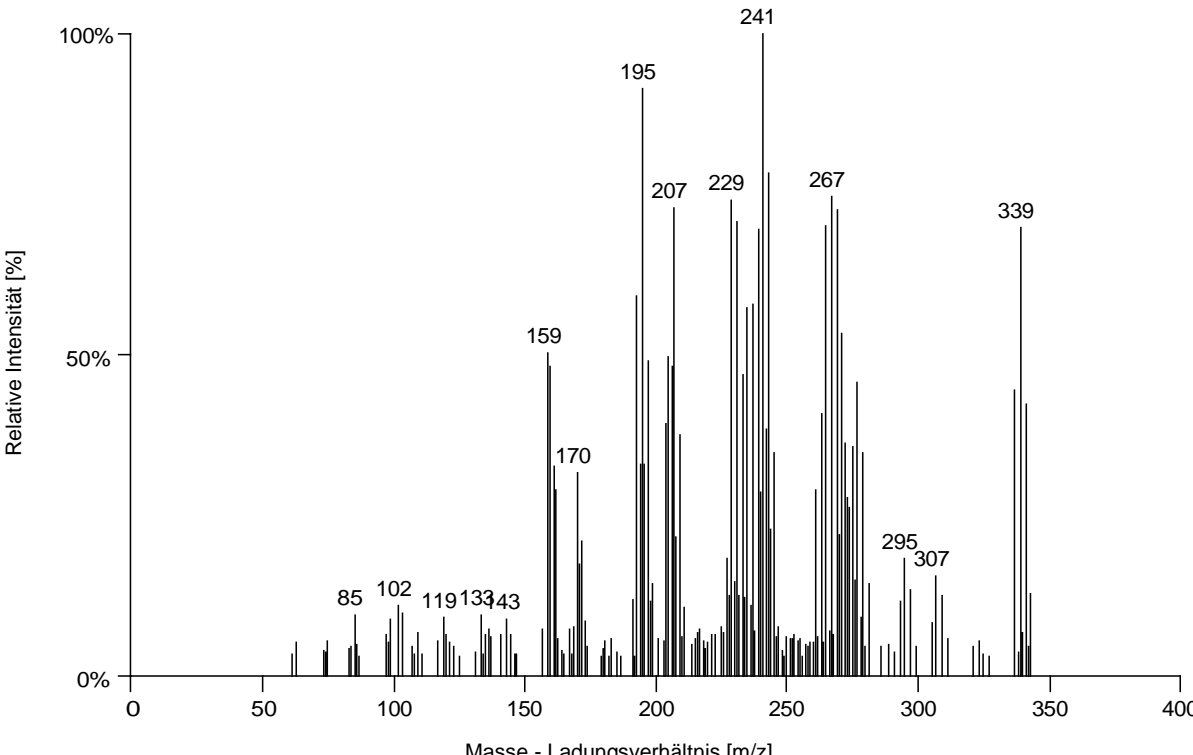
<p>Substanzbezeichnung: <math>\alpha</math>-<b>Endosulfan</b></p> <p>Summenformel: <math>C_9H_6Cl_6O_3S</math></p> <p>CAS-Nr.: 33213-66-0</p> <p>Molekulargewicht: 406,9 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	



Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

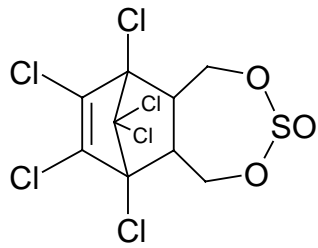
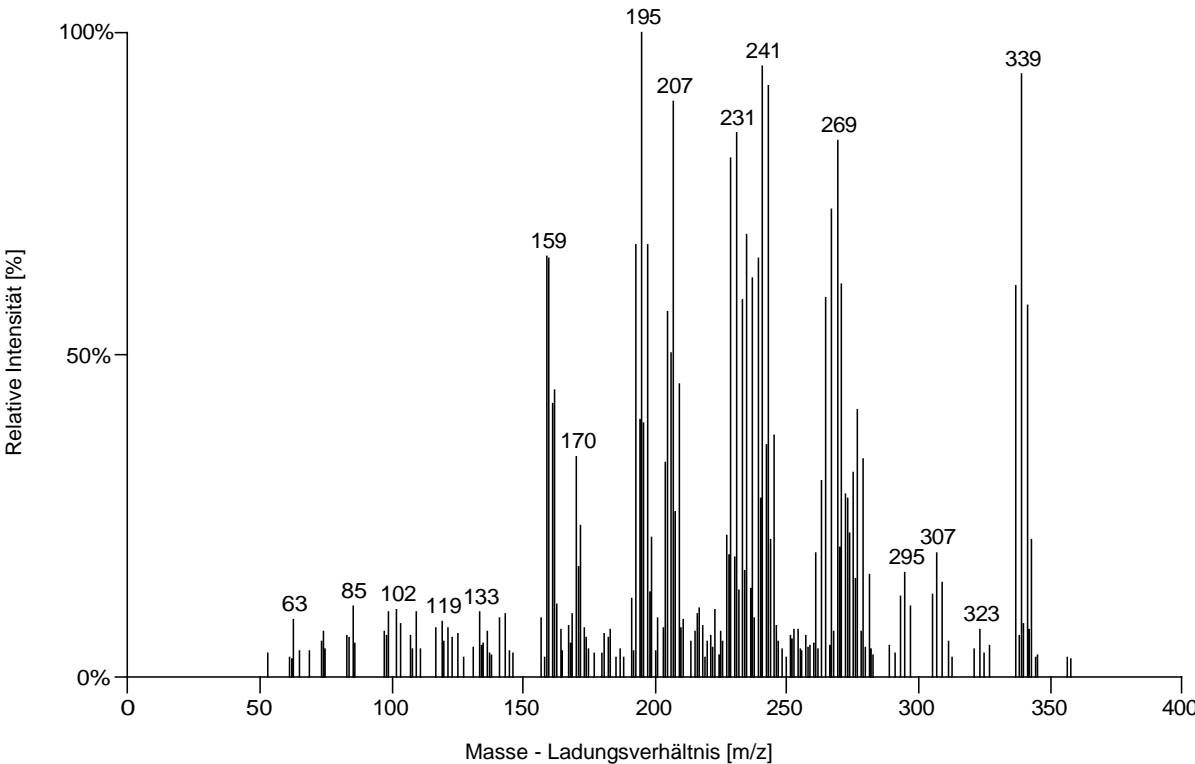
<p>Substanzbezeichnung: <b>β-Endosulfan</b></p> <p>Summenformel: <math>C_9H_6Cl_6O_3S</math></p> <p>CAS-Nr.: 19670-15-6</p> <p>Molekulargewicht: 406,9 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

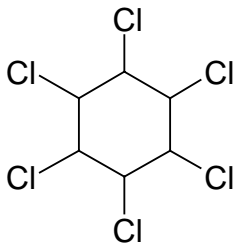
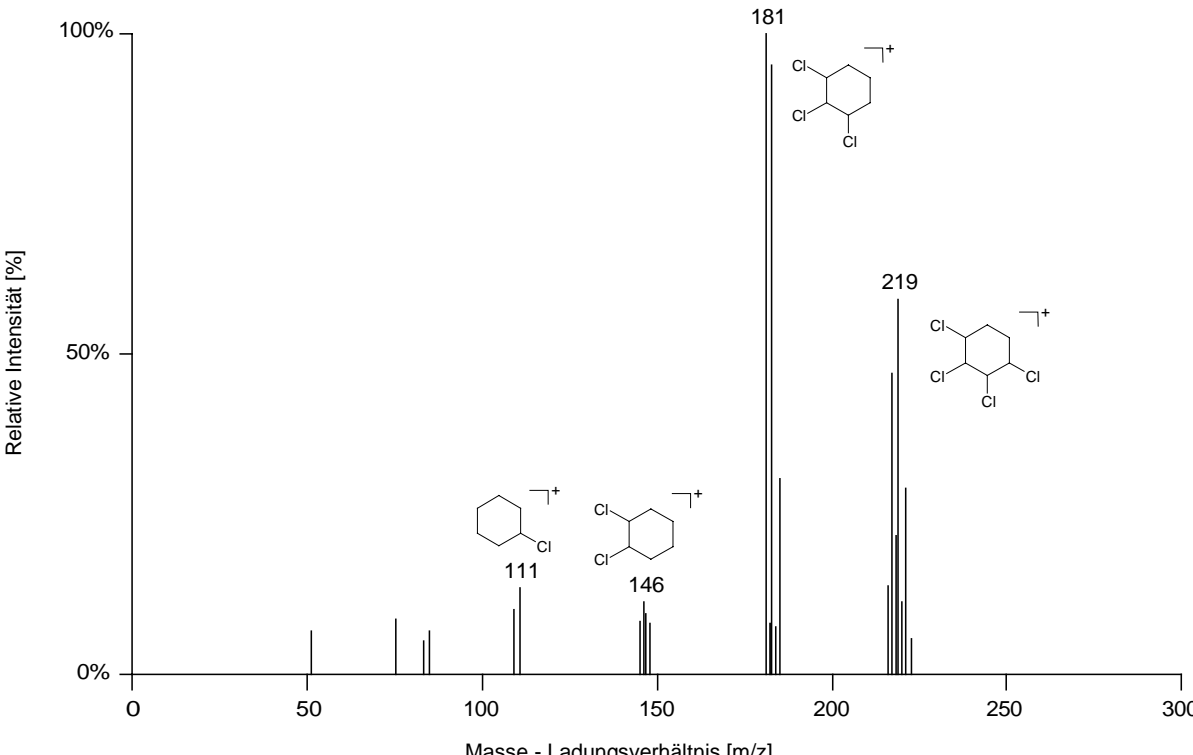
<p>Substanzbezeichnung: <math>\gamma</math>-HCH (Lindan)</p> <p>Summenformel: <math>C_6H_6Cl_6</math></p> <p>CAS-Nr.: 58-89-9</p> <p>Molekulargewicht: 290,8 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>100%</p> <p>50%</p> <p>0%</p> <p>0 50 100 150 200 250 300</p> <p>181</p> <p>219</p> <p>111</p> <p>146</p> <p>Chemical structures of ions: <math>C_6H_5Cl_5^+</math> (m/z 181), <math>C_6H_4Cl_4^+</math> (m/z 219), <math>C_6H_5Cl_5^+</math> (m/z 111), and <math>C_6H_4Cl_4^+</math> (m/z 146).</p>	

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

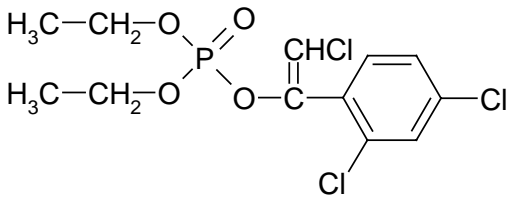
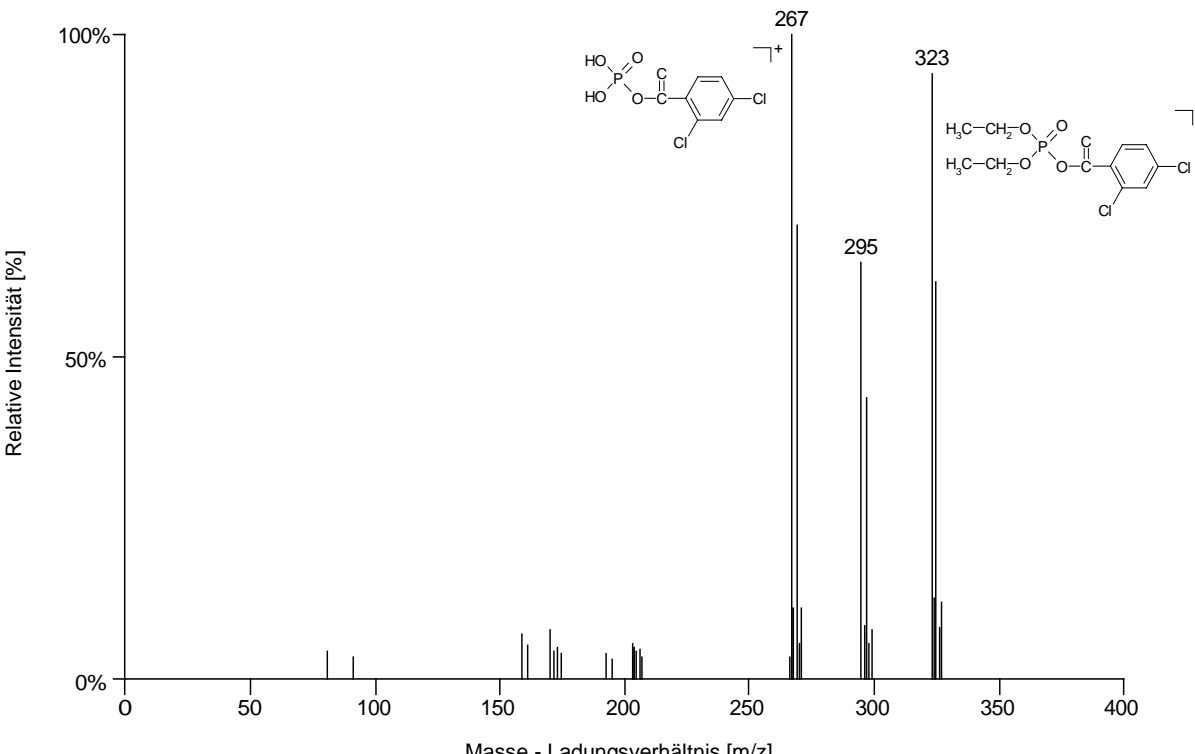
<p>Substanzbezeichnung: <b>Chlorfenvinphos</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{12}H_{14}Cl_3O_4P</math></p> <p>CAS-Nr.: 470-90-6</p> <p>Molekulargewicht: 359,6 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

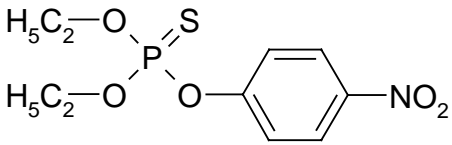
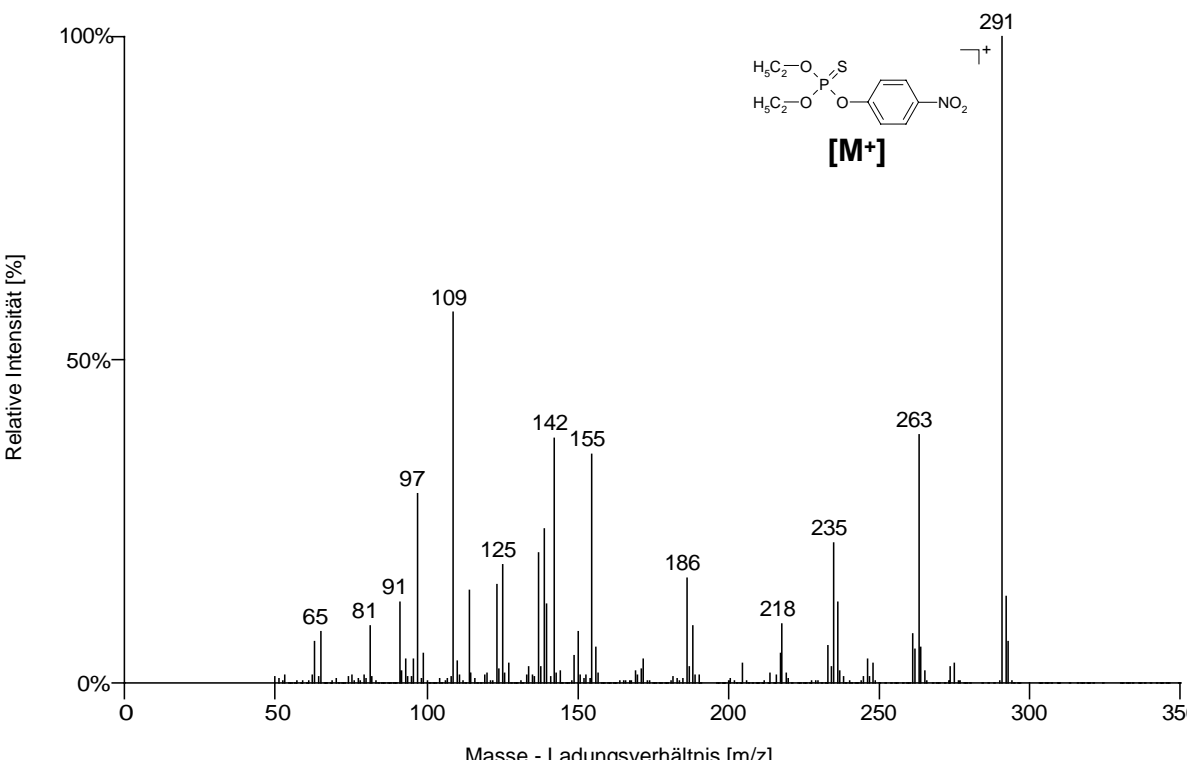
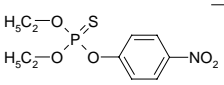
<p>Substanzbezeichnung: <b>Parathion-ethyl</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{10}H_{14}NO_5PS</math></p> <p>CAS-Nr.: 56-38-2</p> <p>Molekulargewicht: 291,3 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p style="text-align: center;">EI-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p style="text-align: center;">    <b>[M<sup>+•</sup>]</b> </p>	

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

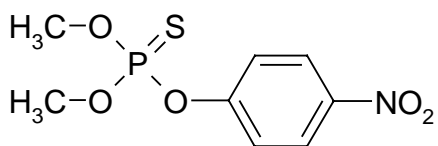
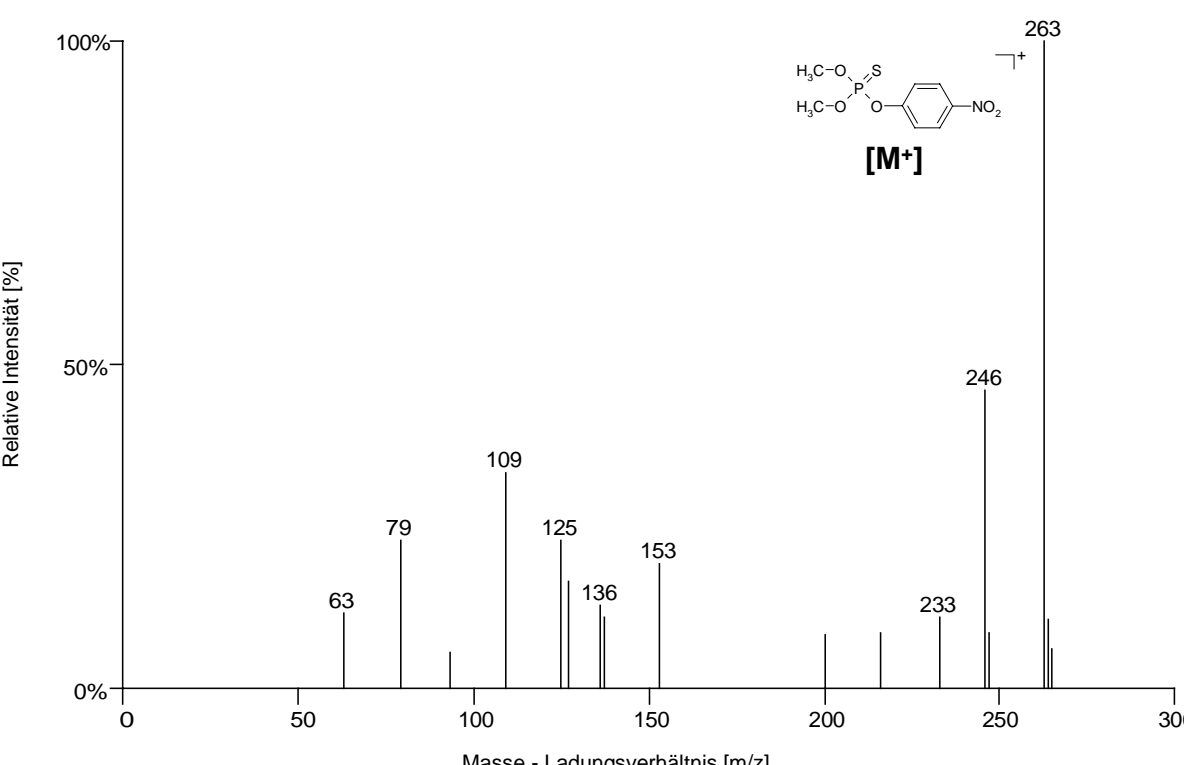
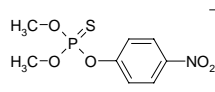
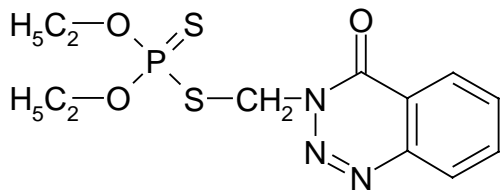
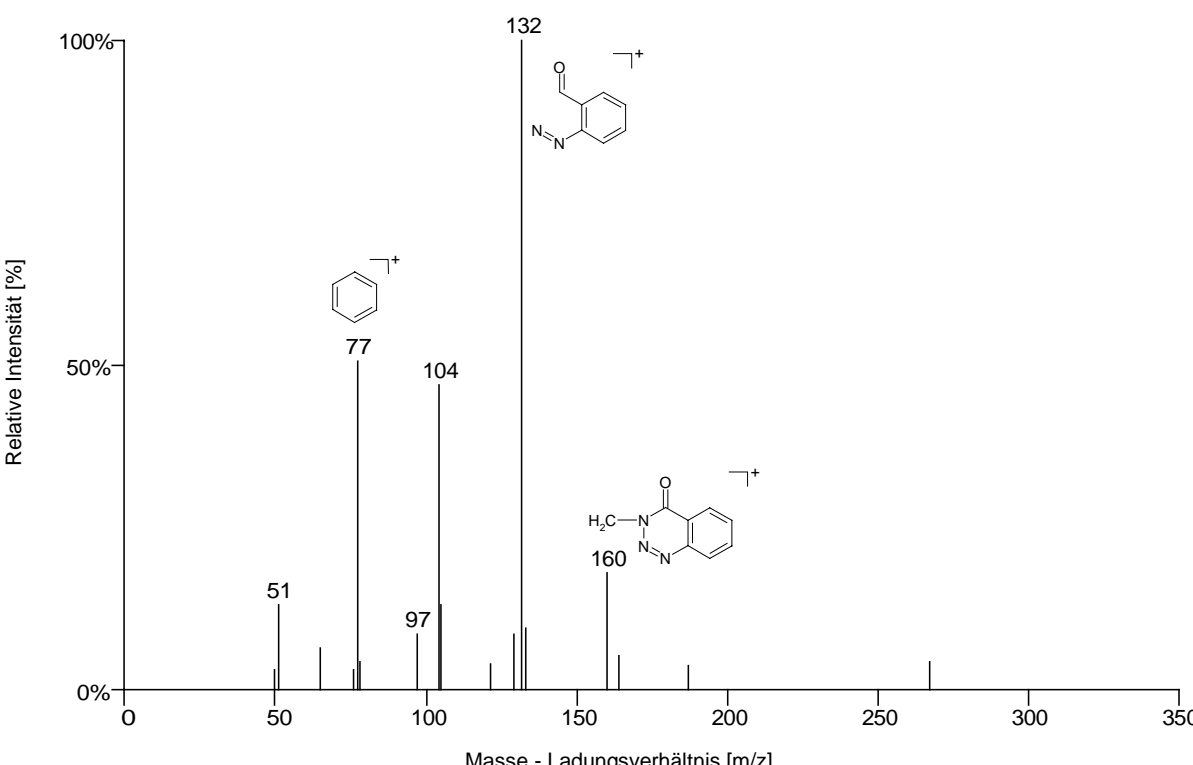
<p>Substanzbezeichnung: <b>Parathion-methyl</b></p> <p>Summenformel: <math>C_8H_{10}NO_5PS</math></p> <p>CAS-Nr.: 298-00-0</p> <p>Molekulargewicht: 293,2 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 																				
<p style="text-align: center;">EI-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p style="text-align: center;">    <b>[M<sup>+</sup>]</b> </p> <table border="1"> <caption>Peak Data from EI Mass Spectrum</caption> <thead> <tr> <th>m/z</th> <th>Relative Intensität [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>63</td><td>~15</td></tr> <tr><td>79</td><td>~25</td></tr> <tr><td>109</td><td>~35</td></tr> <tr><td>125</td><td>~25</td></tr> <tr><td>136</td><td>~15</td></tr> <tr><td>153</td><td>~20</td></tr> <tr><td>233</td><td>~10</td></tr> <tr><td>246</td><td>~45</td></tr> <tr><td>263</td><td>100</td></tr> </tbody> </table>		m/z	Relative Intensität [%]	63	~15	79	~25	109	~35	125	~25	136	~15	153	~20	233	~10	246	~45	263	100
m/z	Relative Intensität [%]																				
63	~15																				
79	~25																				
109	~35																				
125	~25																				
136	~15																				
153	~20																				
233	~10																				
246	~45																				
263	100																				

Tabelle 58: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 2 (**Fortsetzung**).

<p>Substanzbezeichnung: <b>Azinphos-ethyl</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{12}H_{16}N_3O_3PS_2</math></p> <p>CAS-Nr.: 2642-71-9</p> <p>Molekulargewicht: 345,4 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

## 8.2.2 Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen

Tabelle 59: Konzentrationen der Lösungen, die bei den Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 2 verwendet wurden.

Verbindung	Stammlösung [µg/l]	Lösung für Direktinjektionen [µg/l]	Multi-Level-Lösungen für die SPME-Versuche [µg/l]				
			Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5
Dichlobenil	6244	624	0,050	0,200	0,500	0,999	1,998
Desisopropylatrazin	6083	608	0,049	0,195	0,487	0,973	1,947
Desethylatrazin	6588	659	0,053	0,211	0,527	1,054	2,108
Desethylterbutylazin	6342	634	0,051	0,203	0,507	1,015	2,029
Simazin	6168	617	0,049	0,197	0,493	0,987	1,974
Atrazin	6367	637	0,051	0,204	0,509	1,019	2,037
Propazin	5962	596	0,048	0,191	0,477	0,954	1,908
Lindan	6075	607	0,049	0,194	0,486	0,972	1,944
Terbutylazin	6399	640	0,051	0,205	0,512	1,024	2,048
Parathion-methyl	6819	682	0,055	0,218	0,546	1,091	2,182
Alachlor	6306	631	0,050	0,202	0,505	1,009	2,018
Ametryn	6177	618	0,049	0,198	0,494	0,988	1,977
Metolachlor	6419	642	0,051	0,205	0,513	1,027	2,054
Parathion-ethyl	6154	615	0,049	0,197	0,492	0,985	1,969
Metazachlor	6126	613	0,049	0,196	0,490	0,980	1,960
Chlorfenvinphos	6305	631	0,050	0,202	0,504	1,009	2,018
α-Endosulfan	6316	632	0,051	0,202	0,505	1,011	2,021
β-Endosulfan	6273	627	0,050	0,201	0,502	1,004	2,007
Azinphos-ethyl	6542	654	0,052	0,209	0,523	1,047	2,093

### 8.2.3 Zur Quantifizierung verwendete Fragmentationen

Tabelle 60: Wichtige, für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen der Verbindungen aus Gruppe 2.

Verbindung	charakteristische, für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen (m/z)
Dichlobenil	75, 100, 171
Desisopropylatrazin	68, 158, 173
Desethylatrazin	68, 172, 187
Desethylterbutylazin	68, 186, 201
Simazin	68, 186, 201
Atrazin	68, 200, 215
Propazin	68, 172, 214
Lindan	74, 181, 229
Terbutylazin	68, 173, 214
Parathion-methyl	127, 246, 263
Alachlor	160, 188, 237
Ametryn	170, 212, 227
Metolachlor	146, 162, 238
Parathion-ethyl	109, 235, 291
Metazachlor	81, 132, 133
Chlorfenvinphos	267, 295, 323
$\alpha$ -Endosulfan	160, 170, 241
$\beta$ -Endosulfan	160, 170, 241
Azinphos-ethyl	77, 104, 132



### 8.2.4 Adsorptionszeitprofile

Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion.

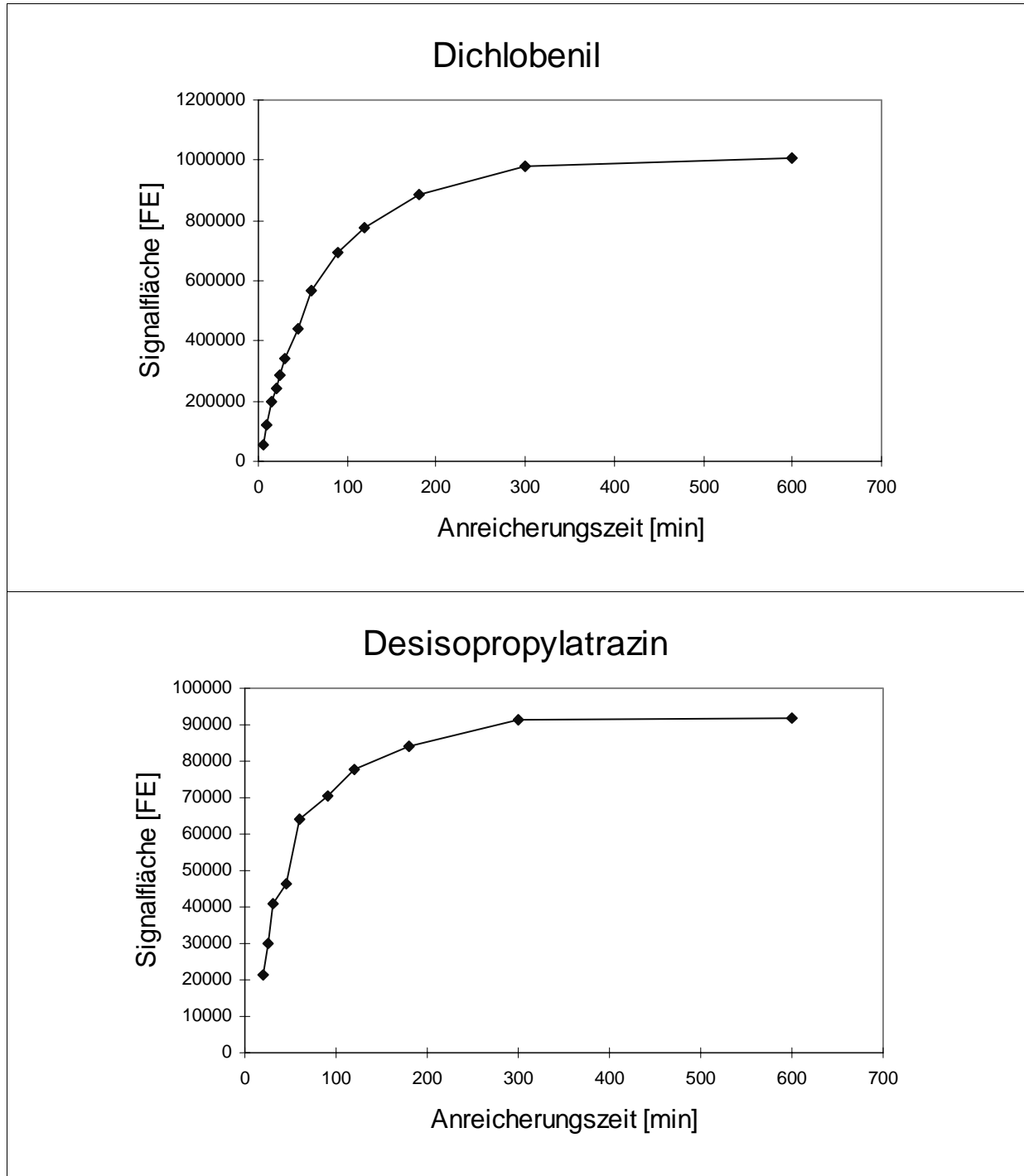


Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).

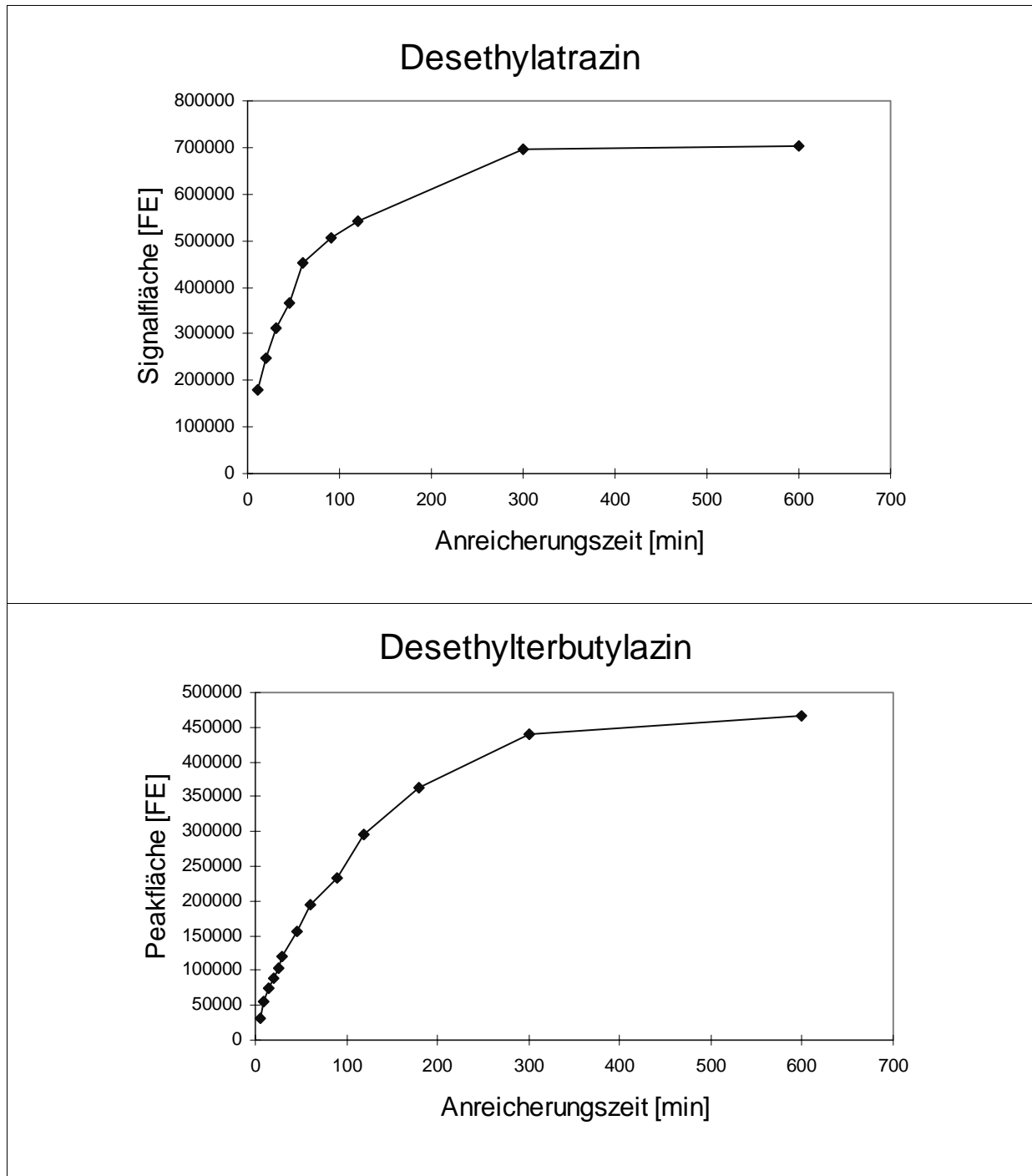


Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).

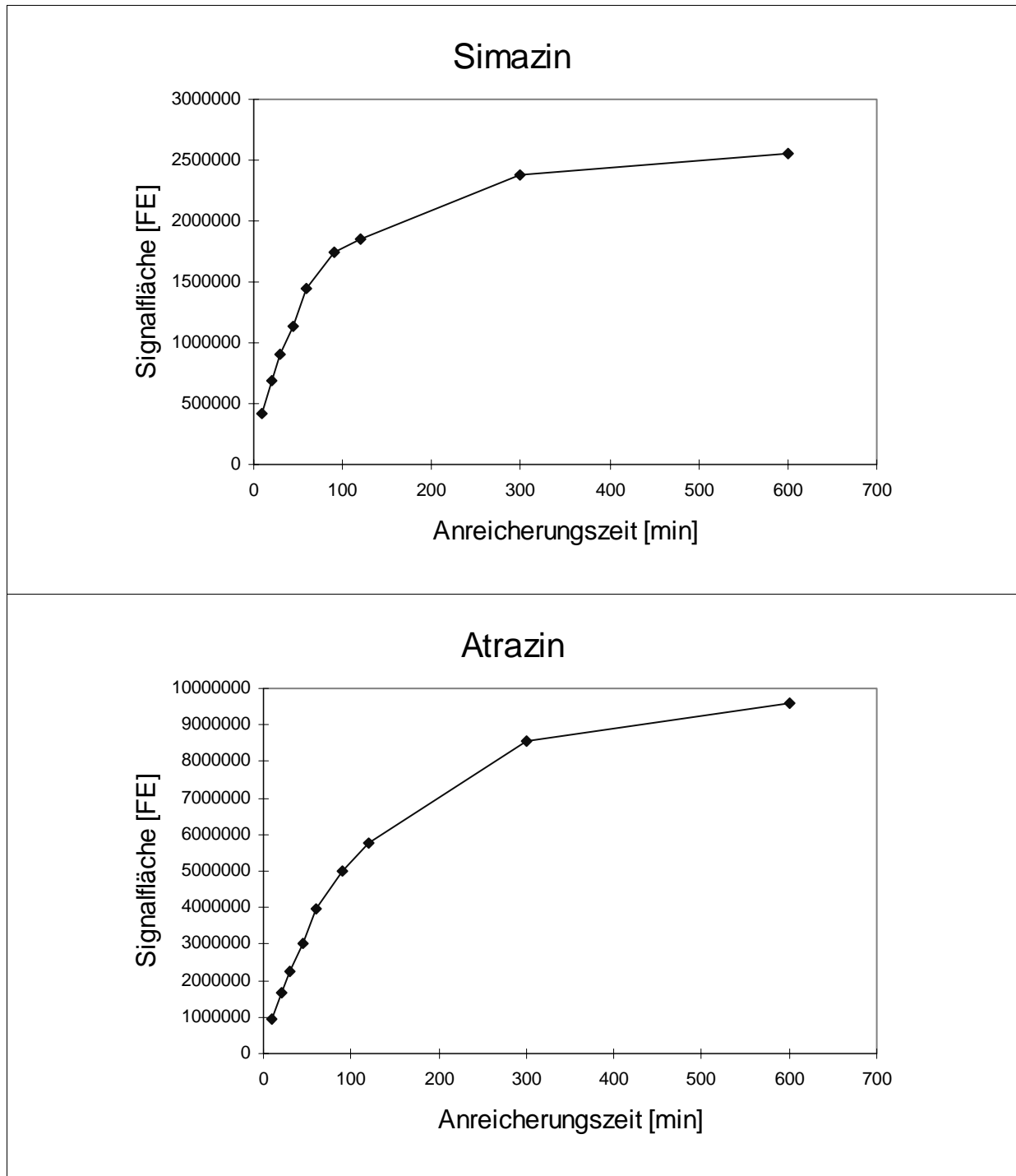


Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).

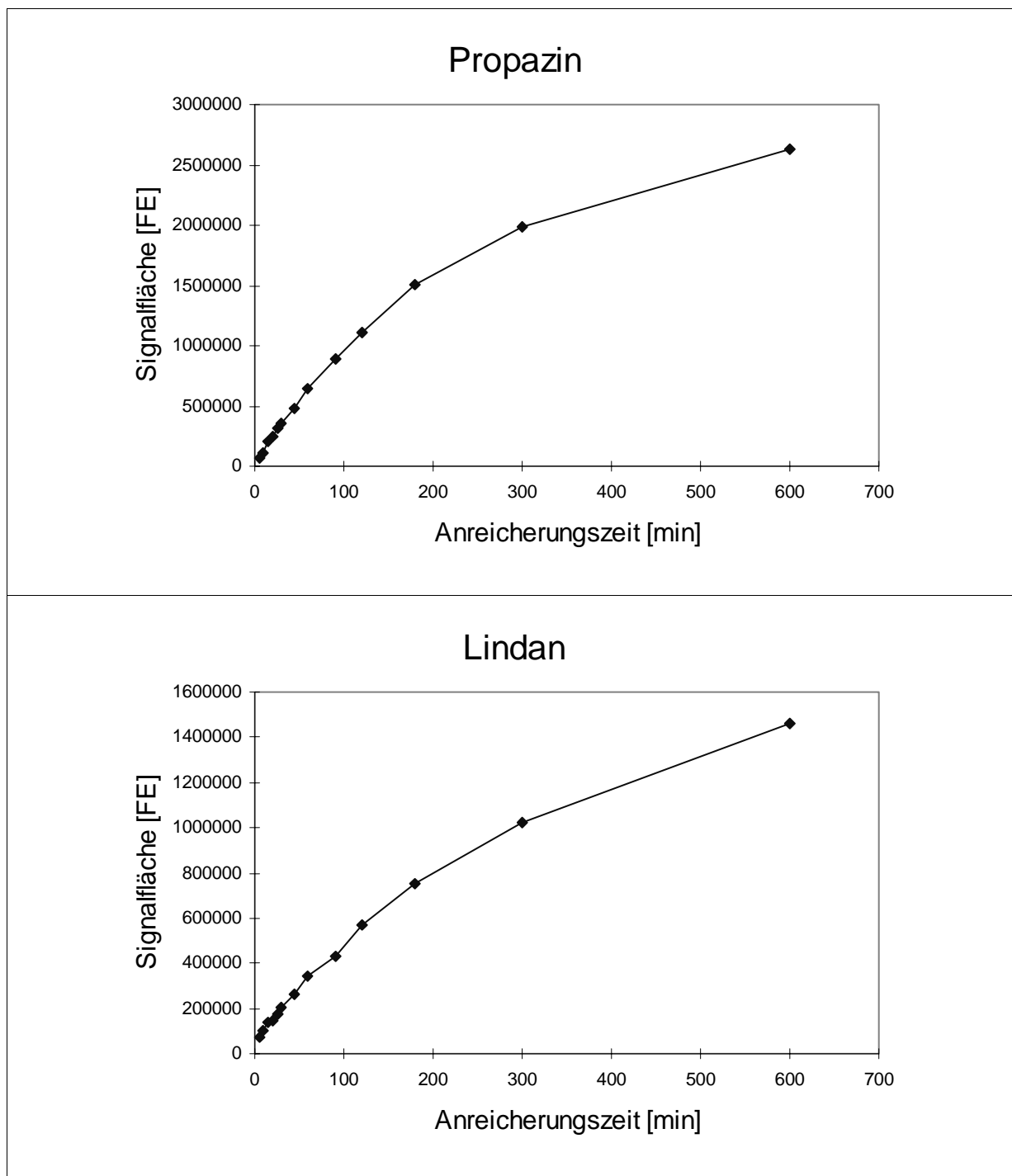


Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).

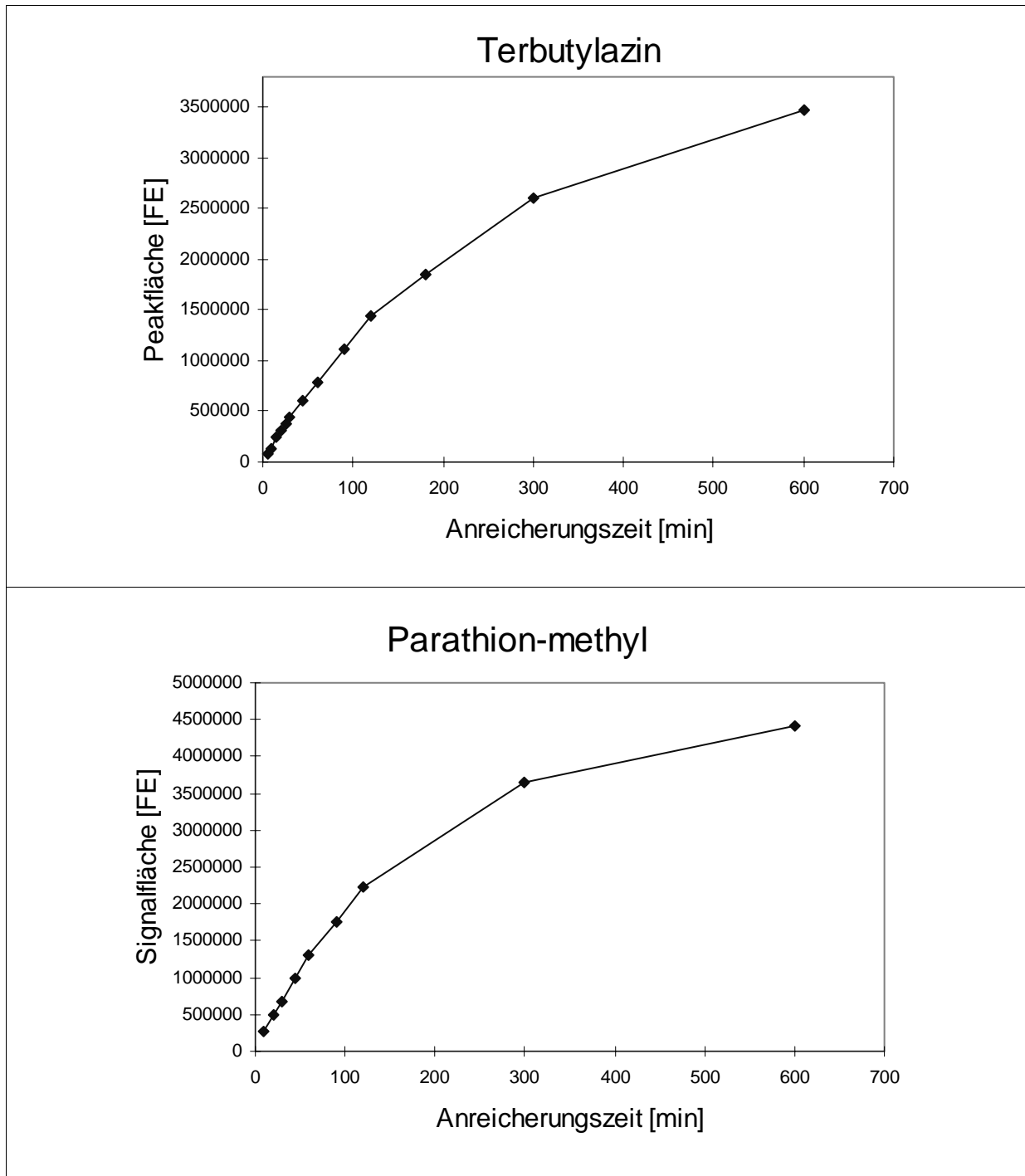


Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).

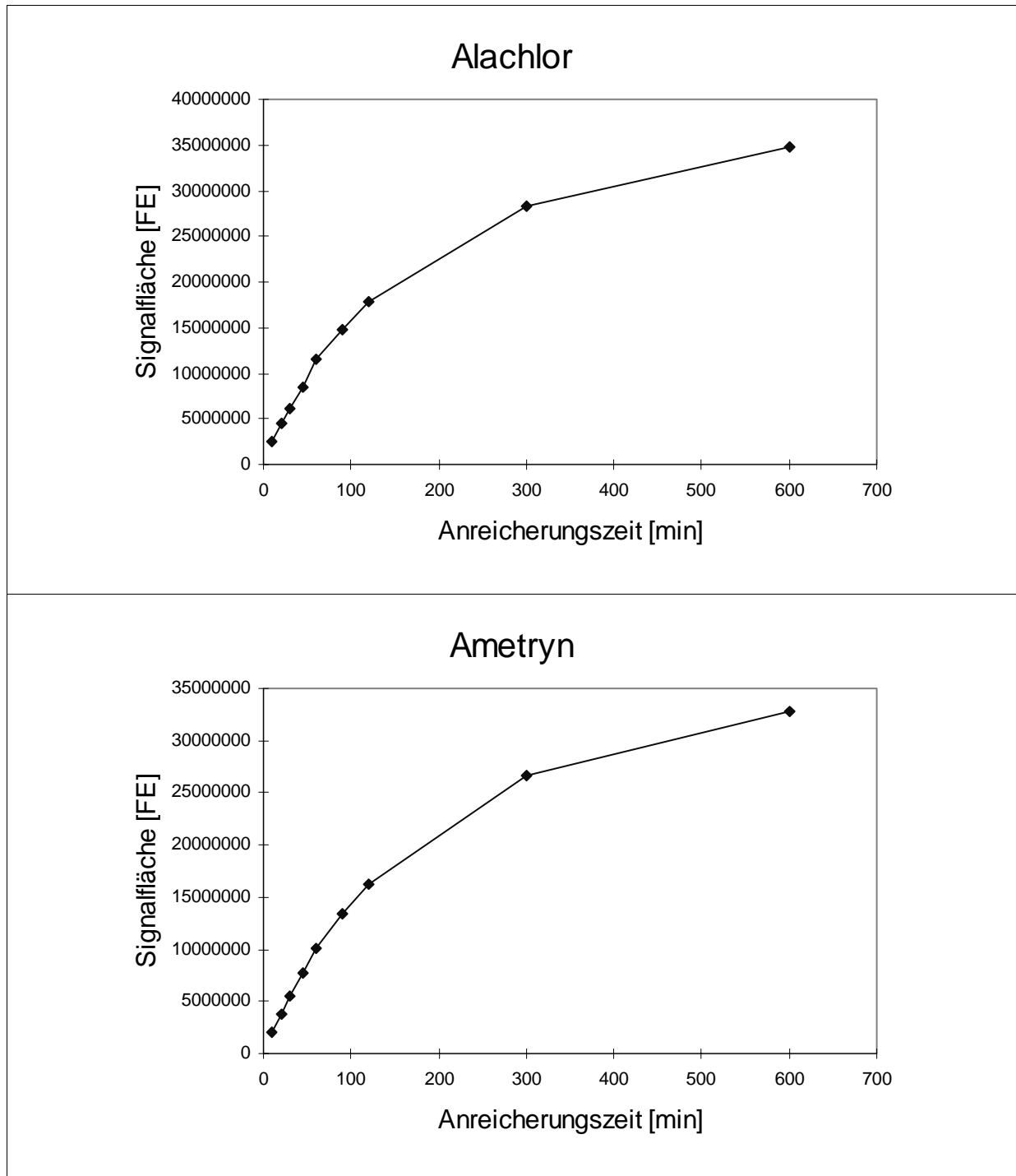


Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).

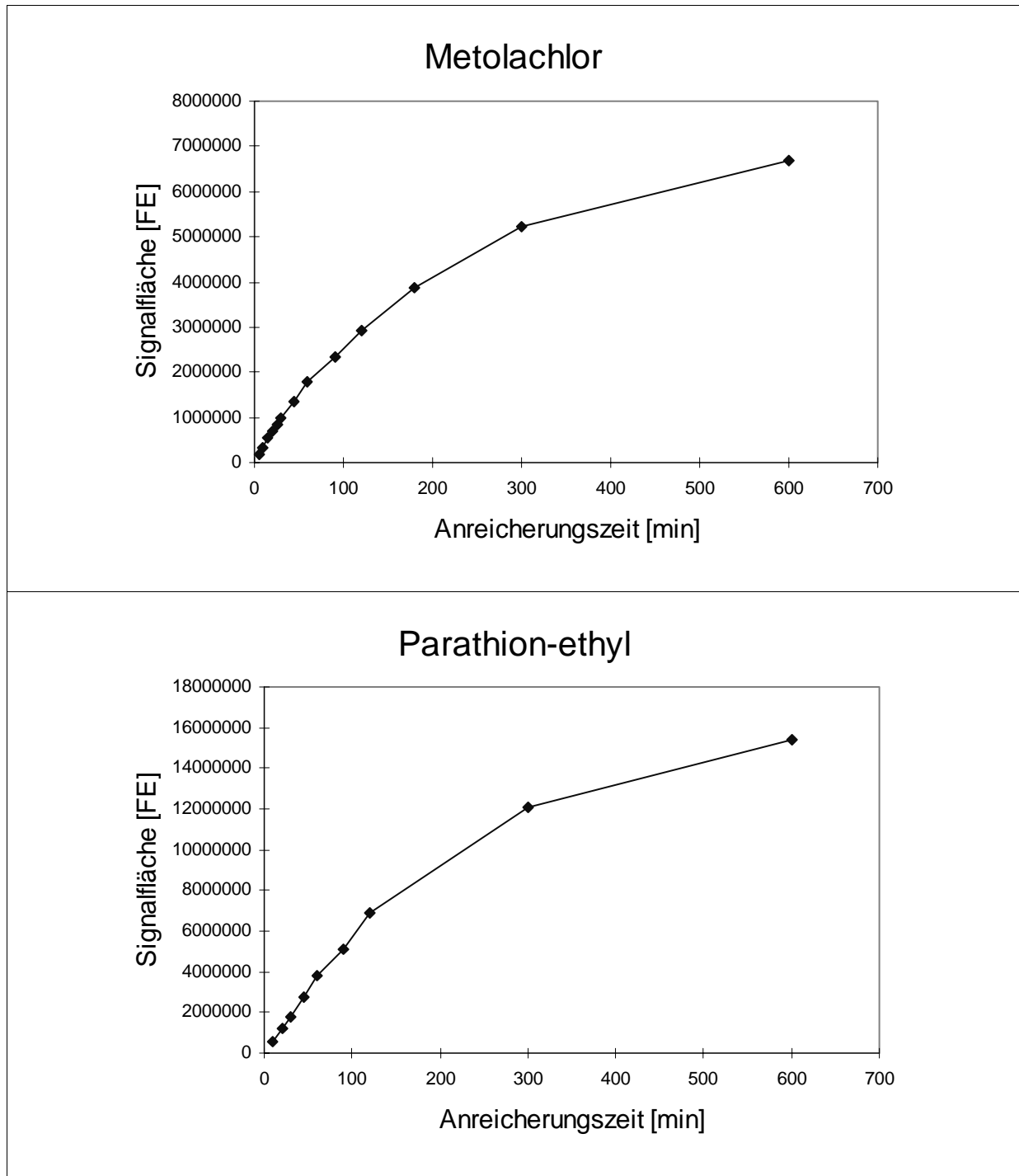


Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).

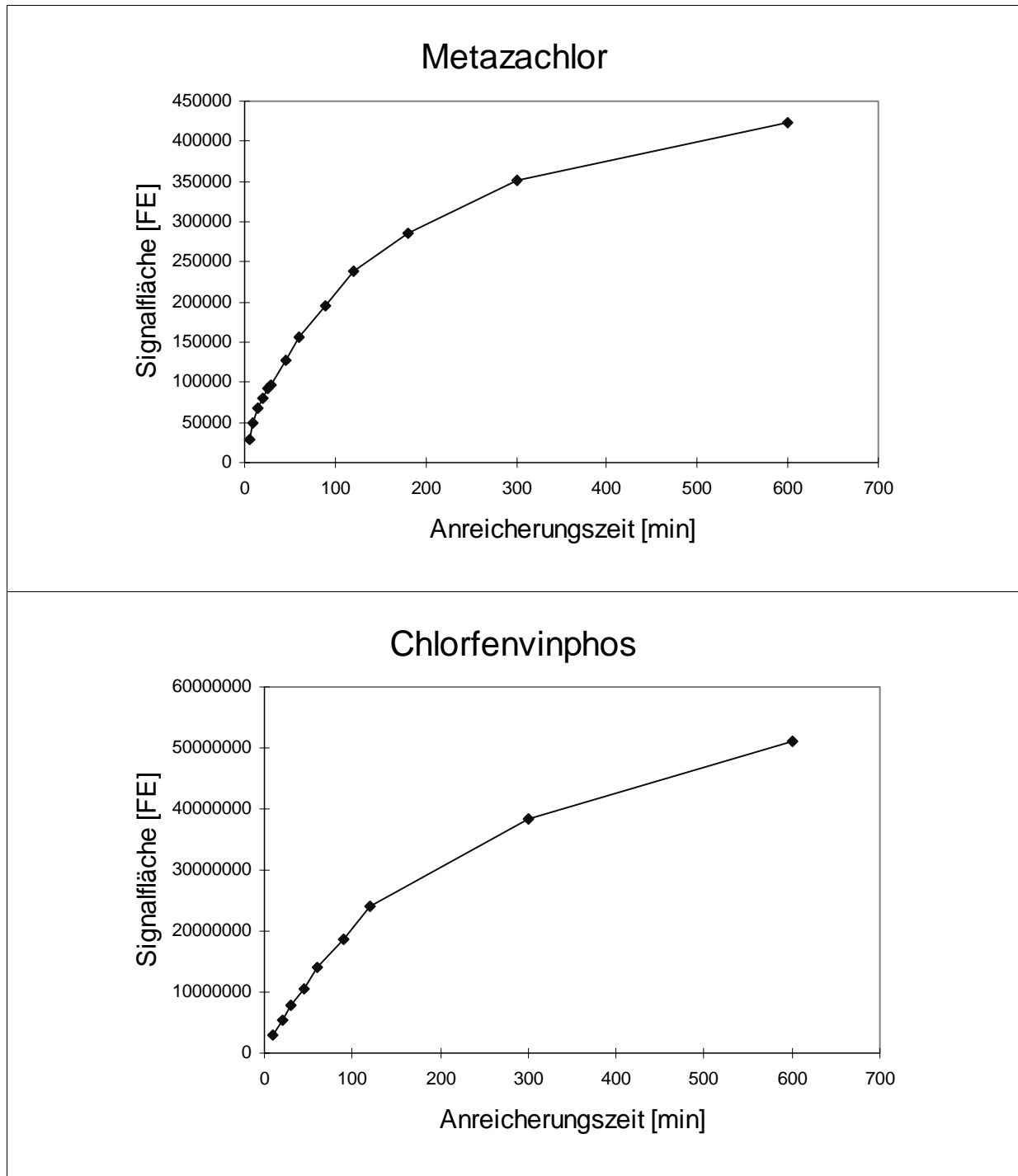




Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).

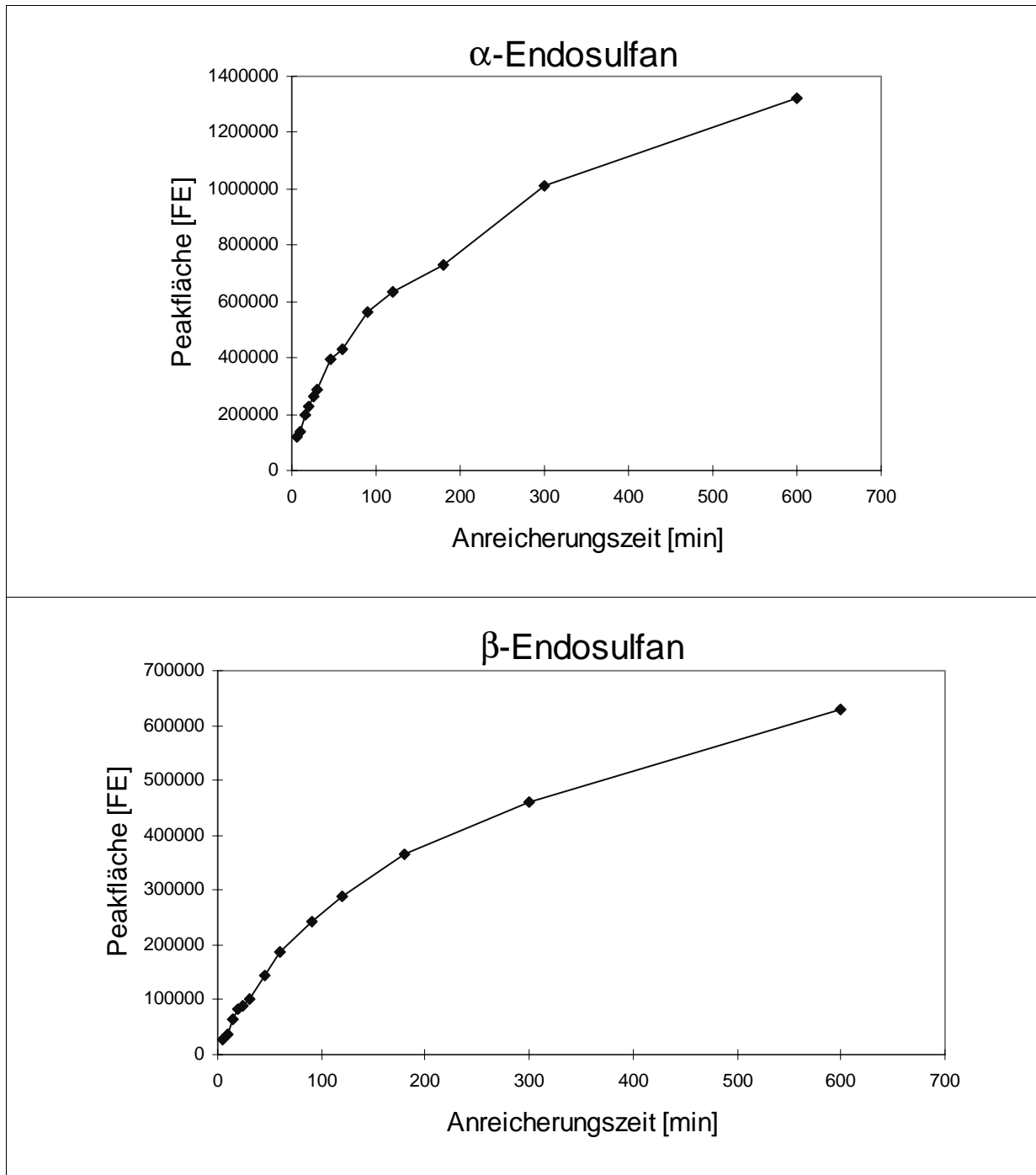
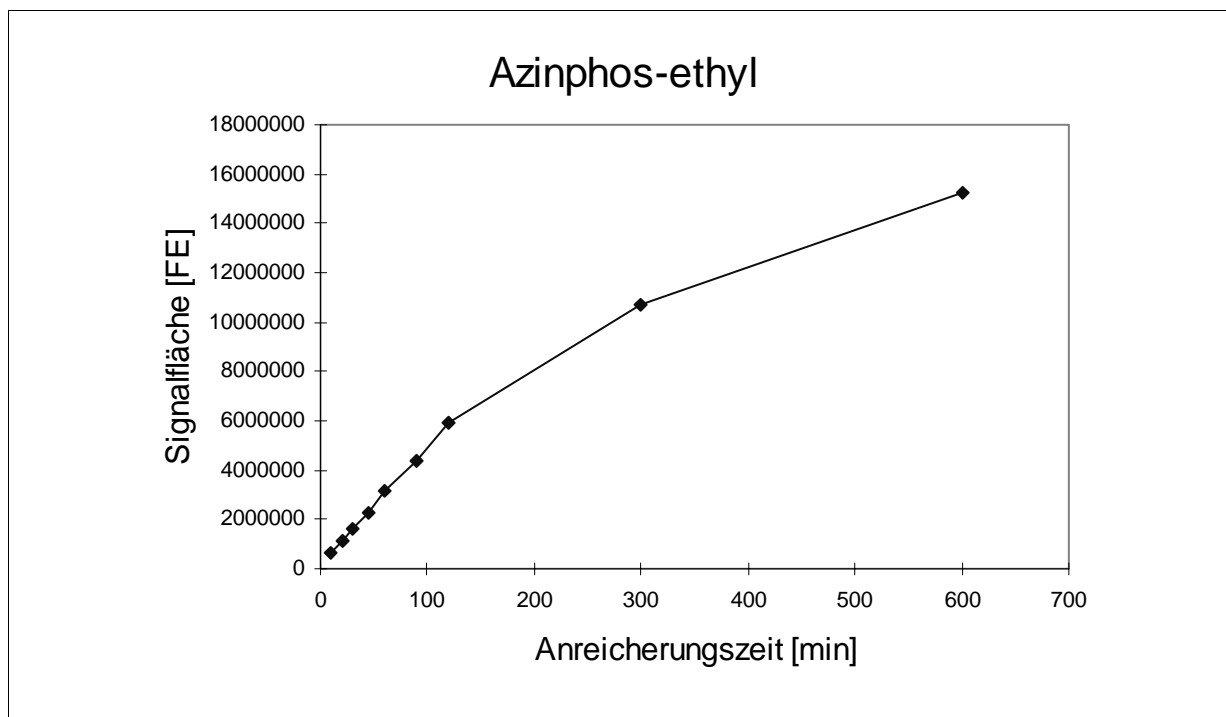


Tabelle 61: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 2 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).



## 8.2.5 Validierungskennzahlen

Tabelle 62: Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 2 mittels automatisierter SPME und massenselektiver Detektion.

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,05 - 2 µg/l, 5 Niveaus)	RSA [%], n = 10	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 8 ml
Dichlobenil	0,004	0,9987	11,4	13,63
Desisopropylatrazin	0,221	0,9942	5,8	0,46
Desethylatrazin	0,136	0,9989	11,7	0,22
Desethylterbutylazin	0,016	0,9983	7,6	6,04
Simazin	0,035	0,9994	7,6	4,94
Atrazin	0,008	0,9993	4,9	9,05
Propazin	0,002	0,9992	5,2	12,30
Lindan	0,005	0,9994	5,0	8,40
Terbutylazin	0,003	0,9996	9,8	13,68
Parathion-methyl	0,051	0,9981	14,8	9,99
Alachlor	0,004	0,9991	8,0	12,80
Ametryn	0,015	0,9994	7,9	11,97
Metolachlor	0,010	0,9992	8,5	12,07
Parathion-ethyl	0,048	0,9964	13,0	21,46
Metazachlor	0,096	0,9966	13,3	4,36
Chlorfenvinphos	0,011	0,9996	15,5	22,79
α-Endosulfan	0,030	0,9972	25,6	20,51
β-Endosulfan	0,032	0,9968	22,0	13,32
Azinphos-ethyl	0,106	0,9936	16,6	54,33

### 8.3 Substanzen der Gruppe 3

#### 8.3.1 Molekülstrukturen und EI-Massenspektren

Tabelle 63: Molekülstrukturen und EI-Massenspektren von Verbindungen aus Gruppe 3.

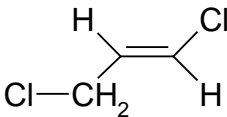
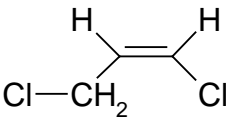
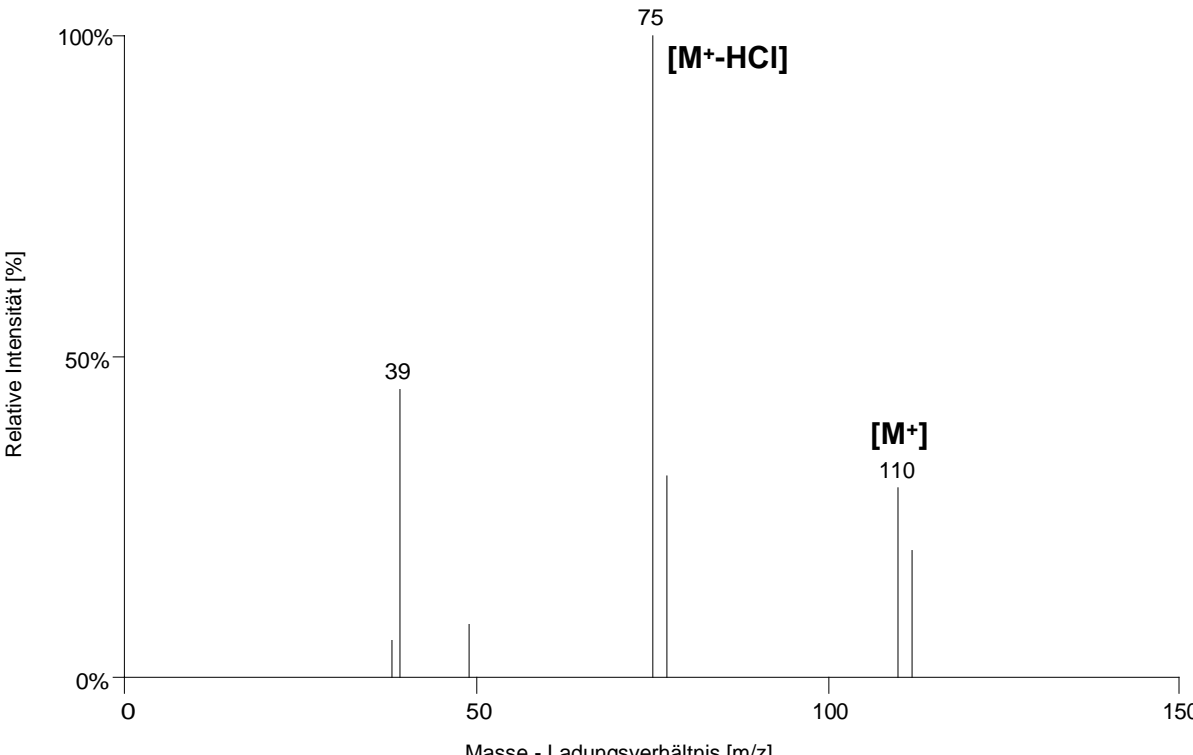
<p>Substanzbezeichnung: <b>1,3-Dichlorpropen</b></p> <p>Summenformel: <math>C_3H_4Cl_2</math></p> <p>CAS-Nr.: 10061-02-6 (E) 10061-01-5 (Z)</p> <p>Molekulargewicht: 111,0 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>trans (E)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>cis (Z)</p> </div> </div>
<p style="text-align: center;">EI-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p style="text-align: center;">Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

Tabelle 63: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der Verbindungen aus Gruppe 3 (**Fortsetzung**).

<p>Substanzbezeichnung: <b>1,2-Dichlorpropan</b></p> <p>Summenformel: <math>C_3H_4Cl_2</math></p> <p>CAS-Nr.: 78-87-5</p> <p>Molekulargewicht: 113,0 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> $  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{Cl} \\    \quad   \\  \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \quad   \\  \text{Cl} \quad \text{H}  \end{array}  $										
<p style="text-align: center;">EI-Massenspektrum (GC/MS)</p> <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>Peak data (approximate relative intensity):</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>m/z</th> <th>Relative Intensität [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>39</td><td>95</td></tr> <tr><td>49</td><td>15</td></tr> <tr><td>63</td><td>100</td></tr> <tr><td>76</td><td>100</td></tr> </tbody> </table> <p><b>[M<sup>+</sup>-HCl]</b></p>		m/z	Relative Intensität [%]	39	95	49	15	63	100	76	100
m/z	Relative Intensität [%]										
39	95										
49	15										
63	100										
76	100										

### 8.3.2 Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen

Tabelle 64: Konzentrationen der Lösungen, die bei den Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 3 verwendet wurden.

Verbindung	Stammlösung [µg/l] in Methanol	Lösung für Direktinjektionen [µg/l] in n-Pentan
1,2-Dichlorpropan	10050	5020
cis 1,3-Dichlorpropen	9654	4825
trans 1,3-Dichlorpropen	9654	4825

Verbindung	Multi-Level-Lösungen für die SPME-Versuche [µg/l]		
	Level 1	Level 2	Level 3
1,2-Dichlorpropan	0,050	0,201	0,502
cis 1,3-Dichlorpropen	0,048	0,193	0,483
trans 1,3-Dichlorpropen	0,048	0,193	0,483

Verbindung	Multi-Level-Lösungen für die SPME-Versuche [µg/l]		
	Level 4	Level 5	Level 6
1,2-Dichlorpropan	1,005	2,010	10,050
cis 1,3-Dichlorpropen	0,965	1,931	9,655
trans 1,3-Dichlorpropen	0,965	1,931	9,655

### 8.3.3 Zur Quantifizierung verwendete Fragmentionen

Tabelle 65: Wichtige, für die Quantifizierung verwendete Fragmentionen der Verbindungen aus Gruppe 3.

Verbindung	charakteristische, für die Quantifizierung verwendete Fragmentionen (m/z)
1,2-Dichlorpropan	63, 76, 97
cis 1,3-Dichlorpropen	75, 110
trans 1,3-Dichlorpropen	75, 110

### 8.3.4 Adsorptionszeitprofile

Tabelle 66: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 3 nach automatisierter Anreicherung mittels Carboxen/PDMS-Faser und massenselektiver Detektion.

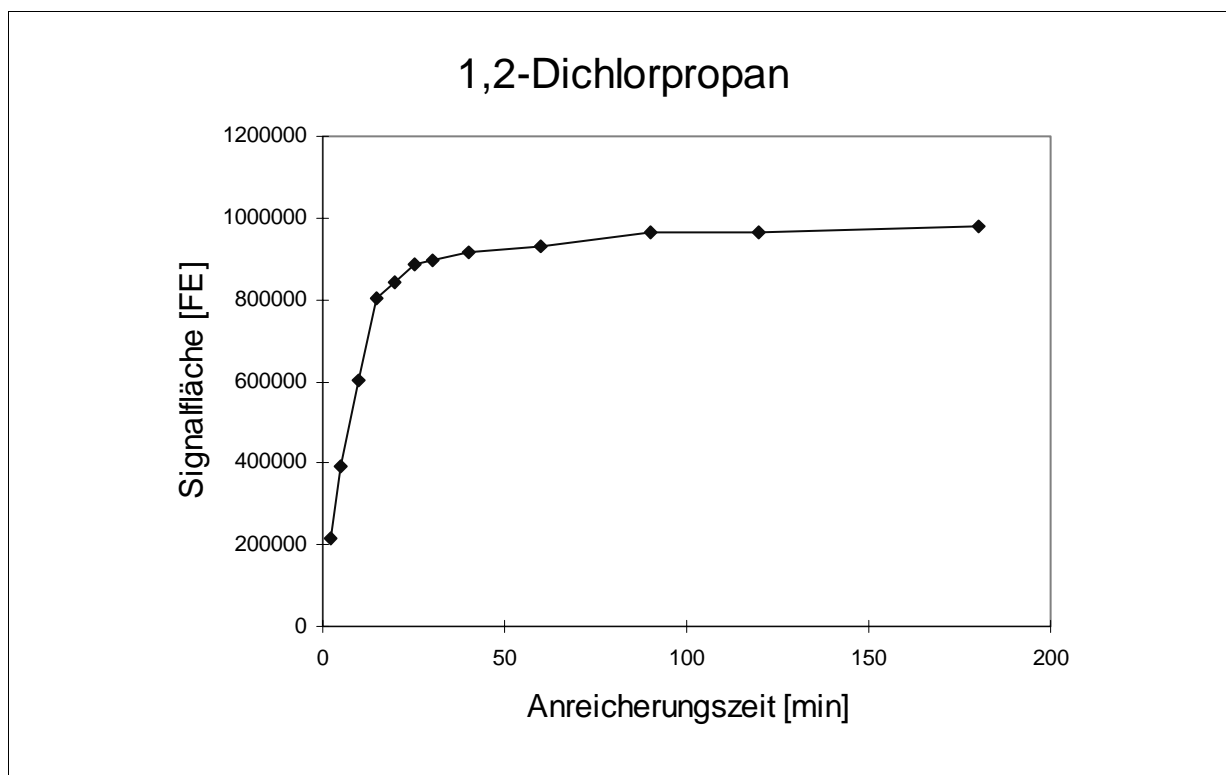
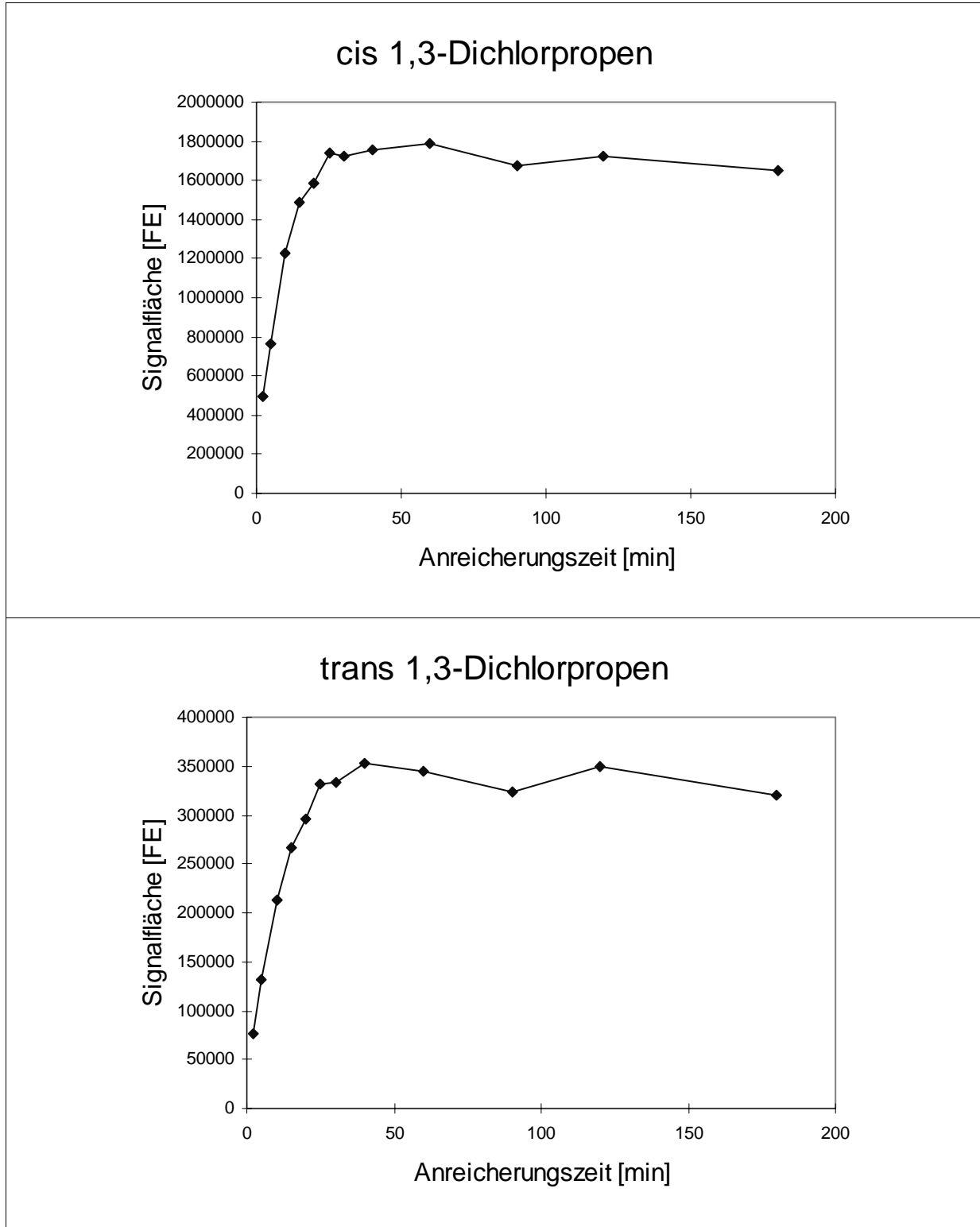


Tabelle 66: Adsorptionszeitprofile von Verbindungen der Gruppe 3 nach automatisierter Anreicherung mittels Carboxen/PDMS-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).





## 8.3.5 Validierungskennndaten

Tabelle 67: Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 3 mittels automatisierter SPME und massenselektiver Detektion.

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,05 - 2 µg/l, 5 Niveaus)
1,2-Dichlorpropan	0,049	1,0000
cis 1,3-Dichlorpropen	0,026	0,9992
trans 1,3-Dichlorpropen	0,023	0,9985

Verbindung	RSA [%], n = 10	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 5 \text{ ml}$
1,2-Dichlorpropan	3,41	21,29
cis 1,3-Dichlorpropen	7,10	27,94
trans 1,3-Dichlorpropen	7,58	26,39

## 8.4 Substanzen der Gruppe 4

## 8.4.1 Molekülstrukturen und EI-Massenspektren

Tabelle 68: Molekülstrukturen und EI-Massenspektren von Verbindungen aus Gruppe 4.

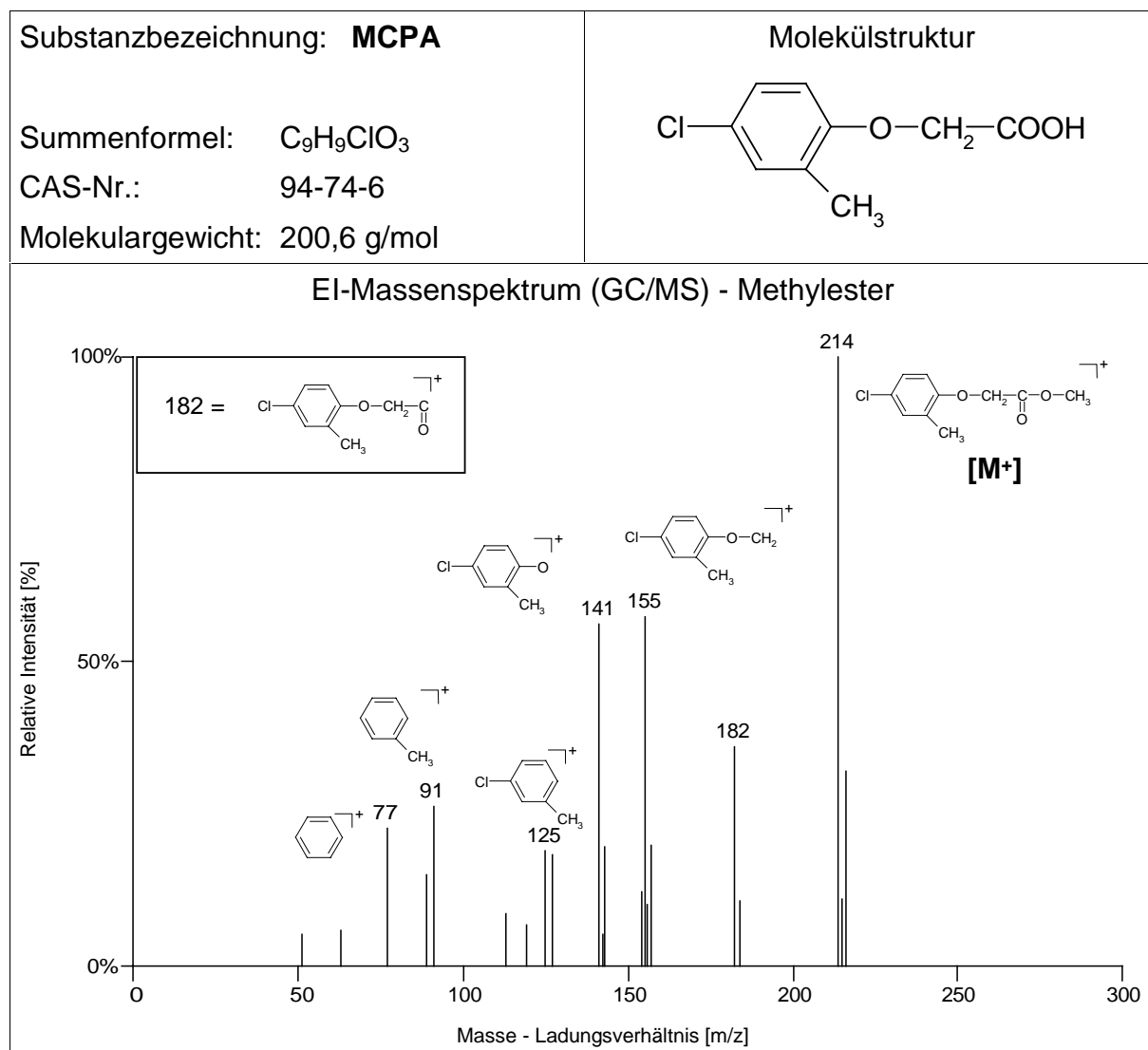


Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

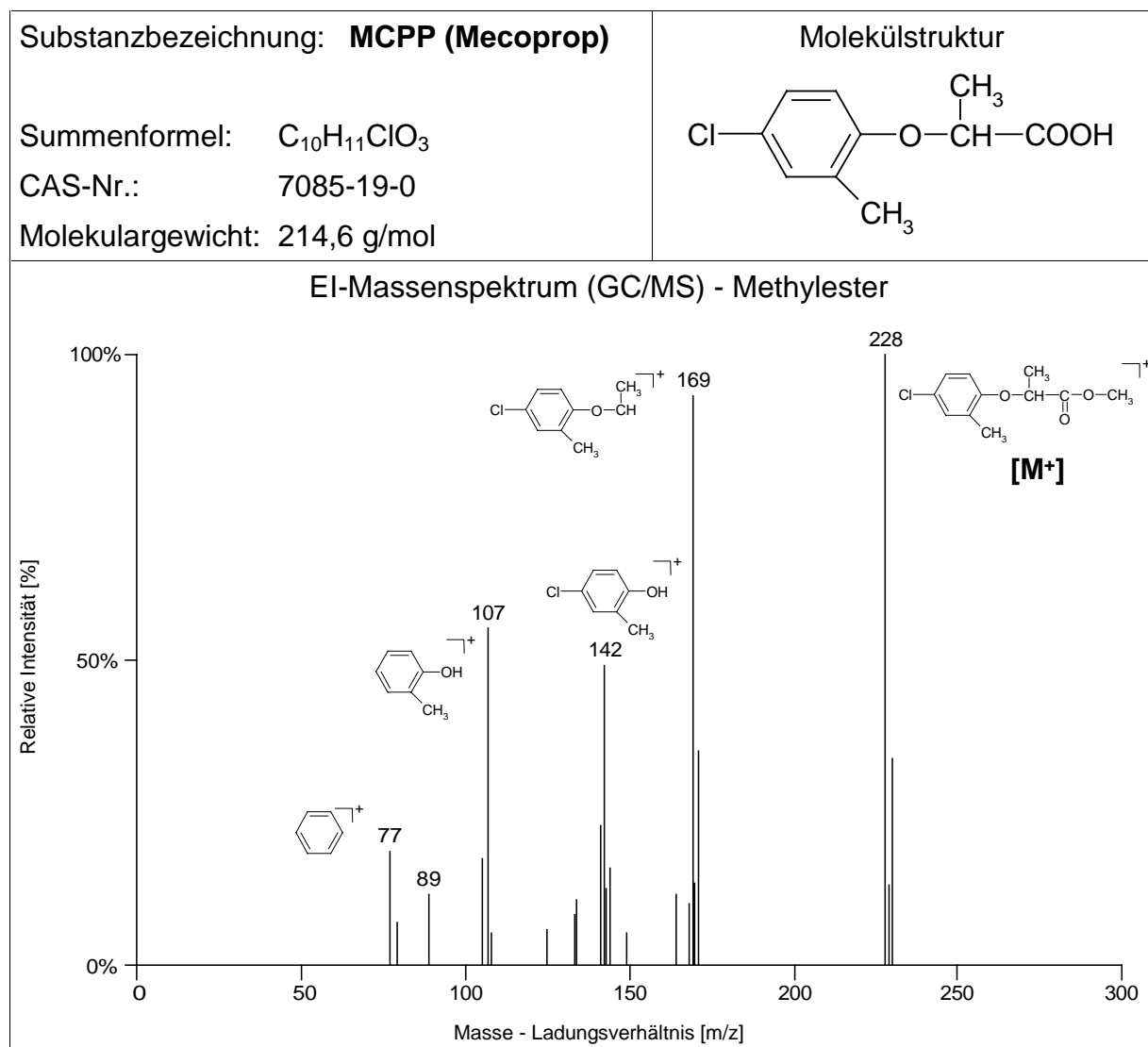


Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

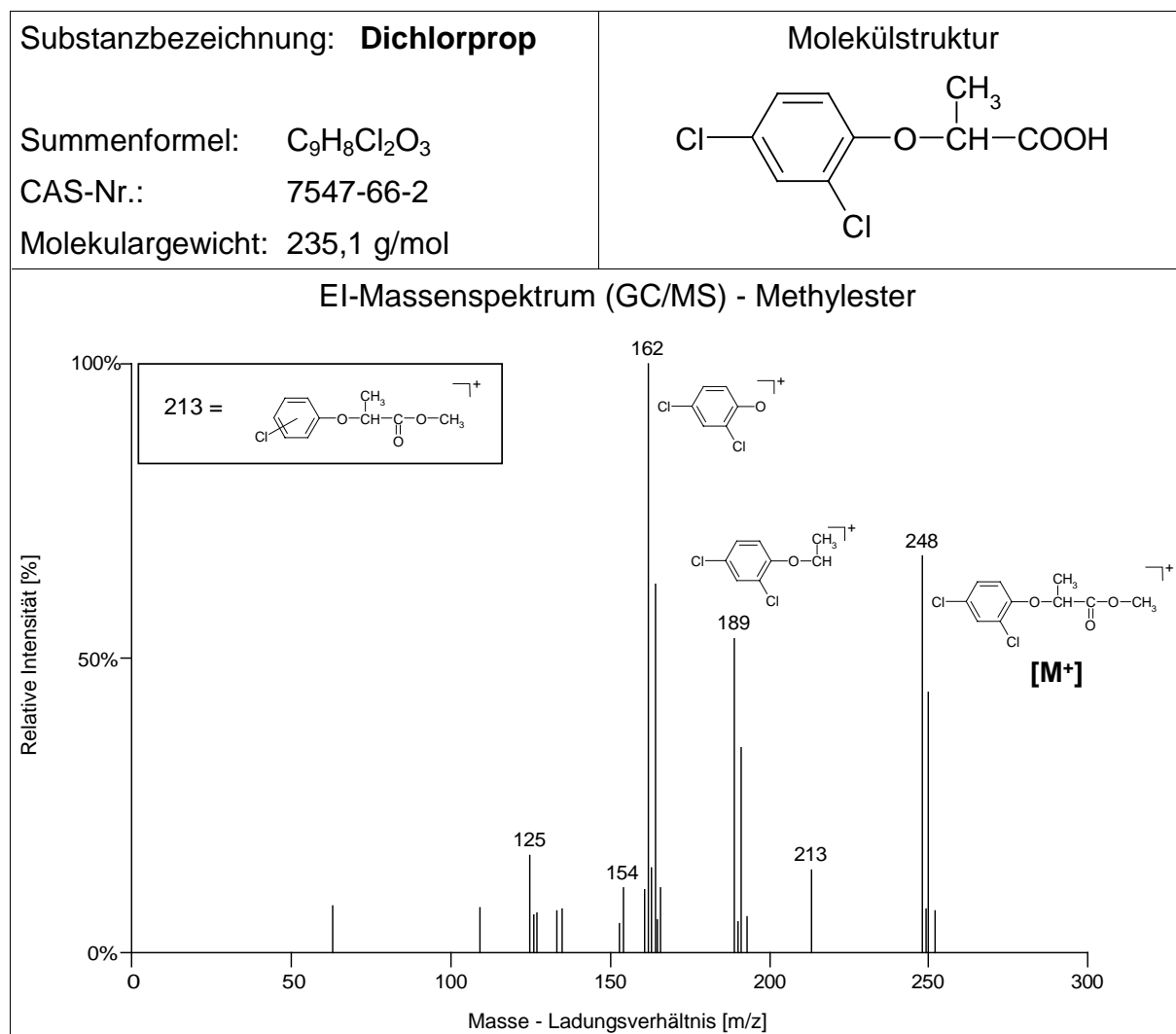


Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

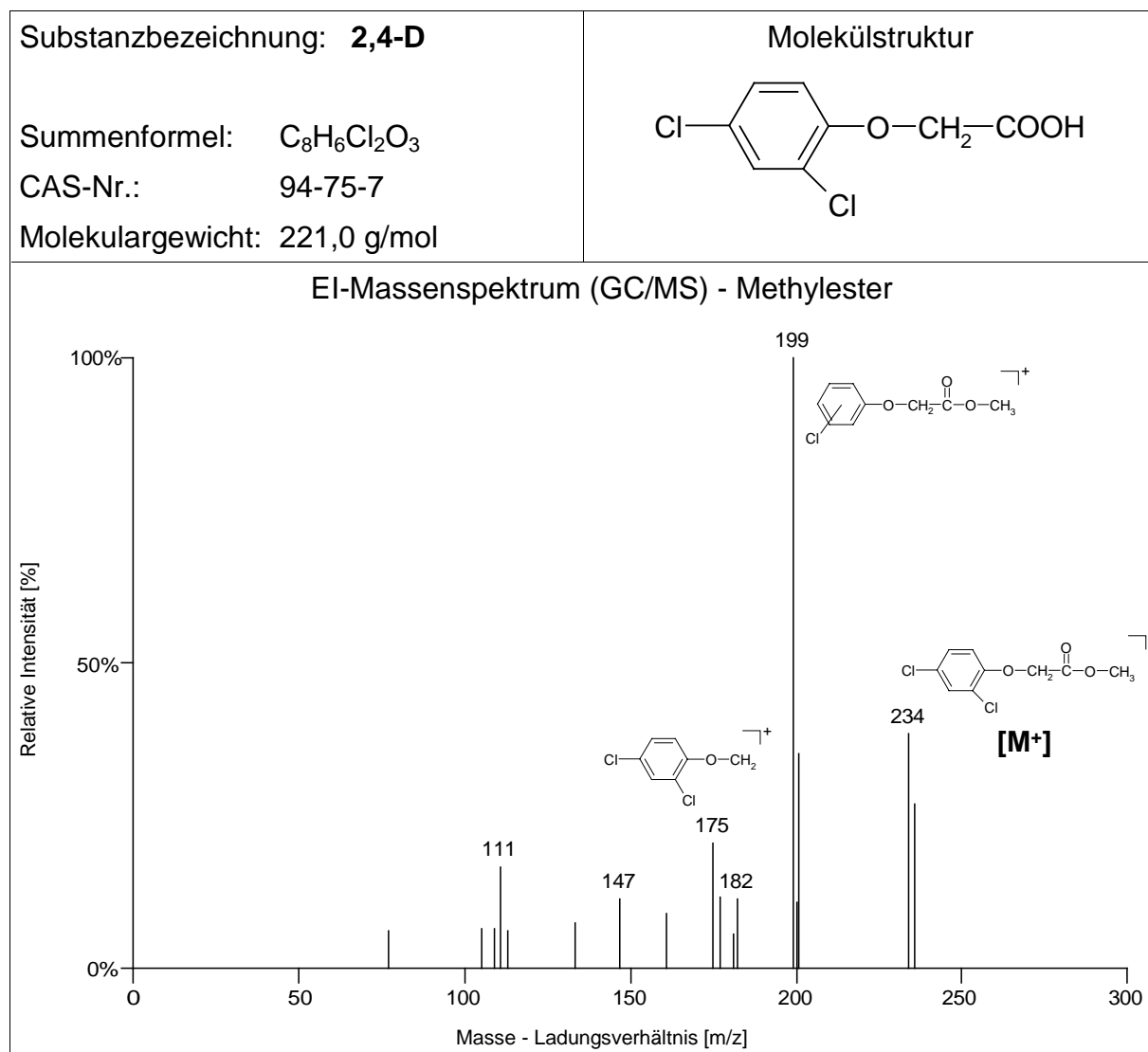


Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

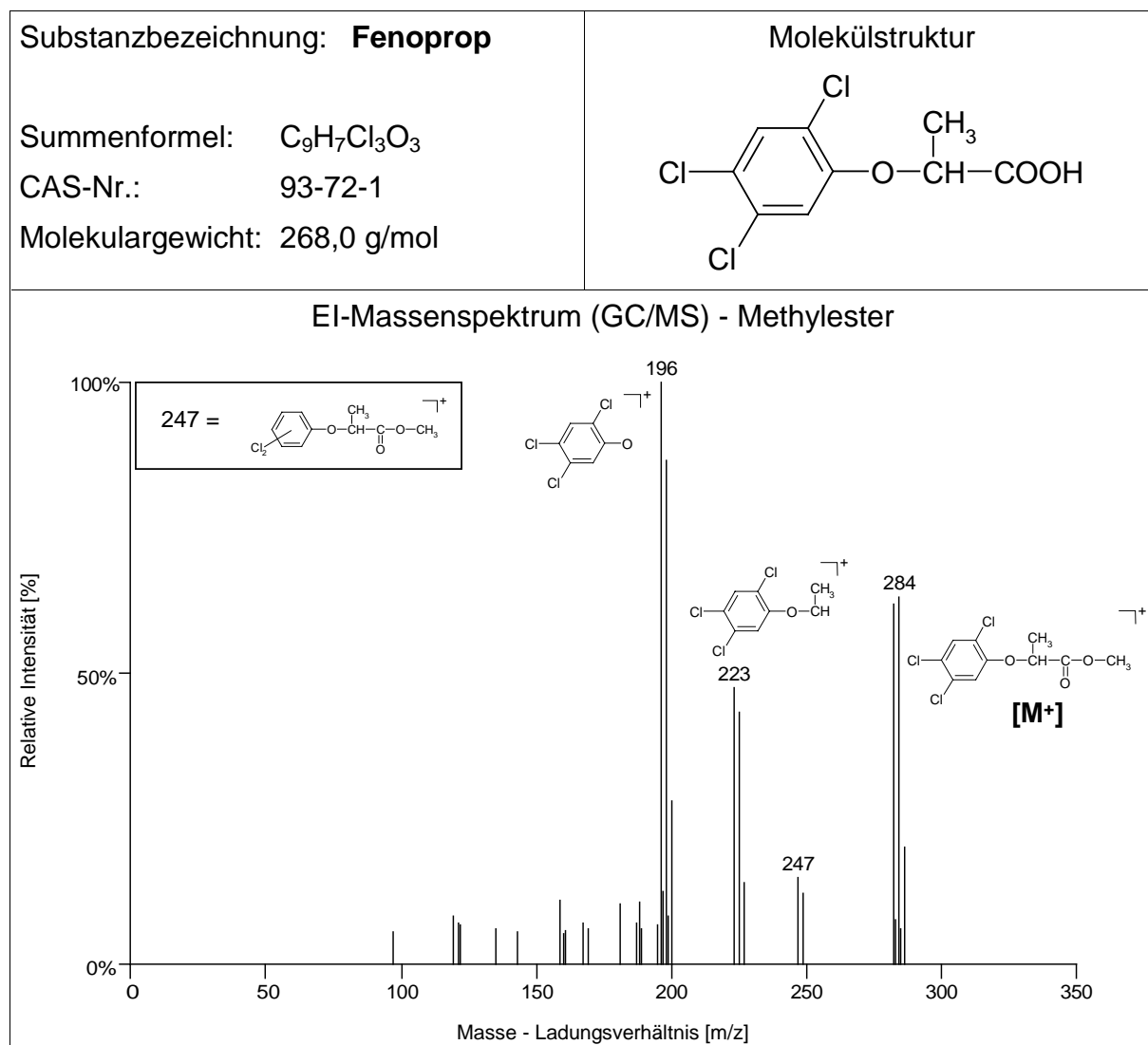


Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

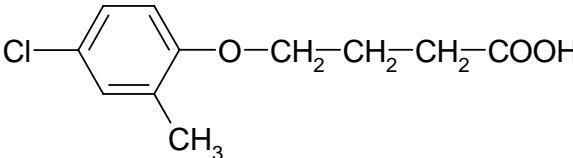
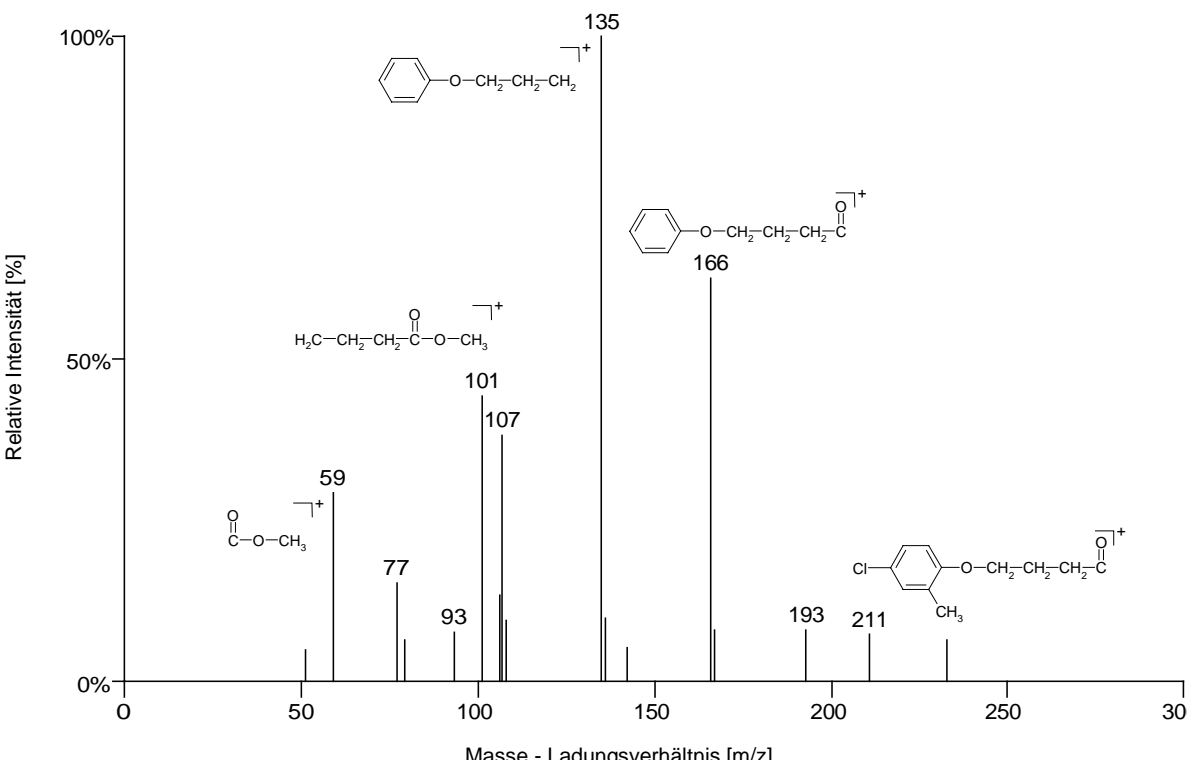
<p>Substanzbezeichnung: <b>MCPB</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{11}H_{13}ClO_3</math></p> <p>CAS-Nr.: 94-81-5</p> <p>Molekulargewicht: 228,7 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) - Methylester</p> 	

Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

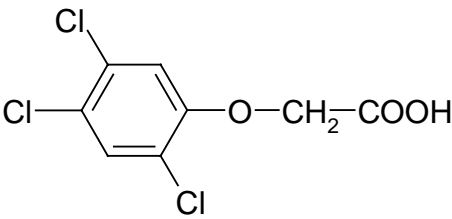
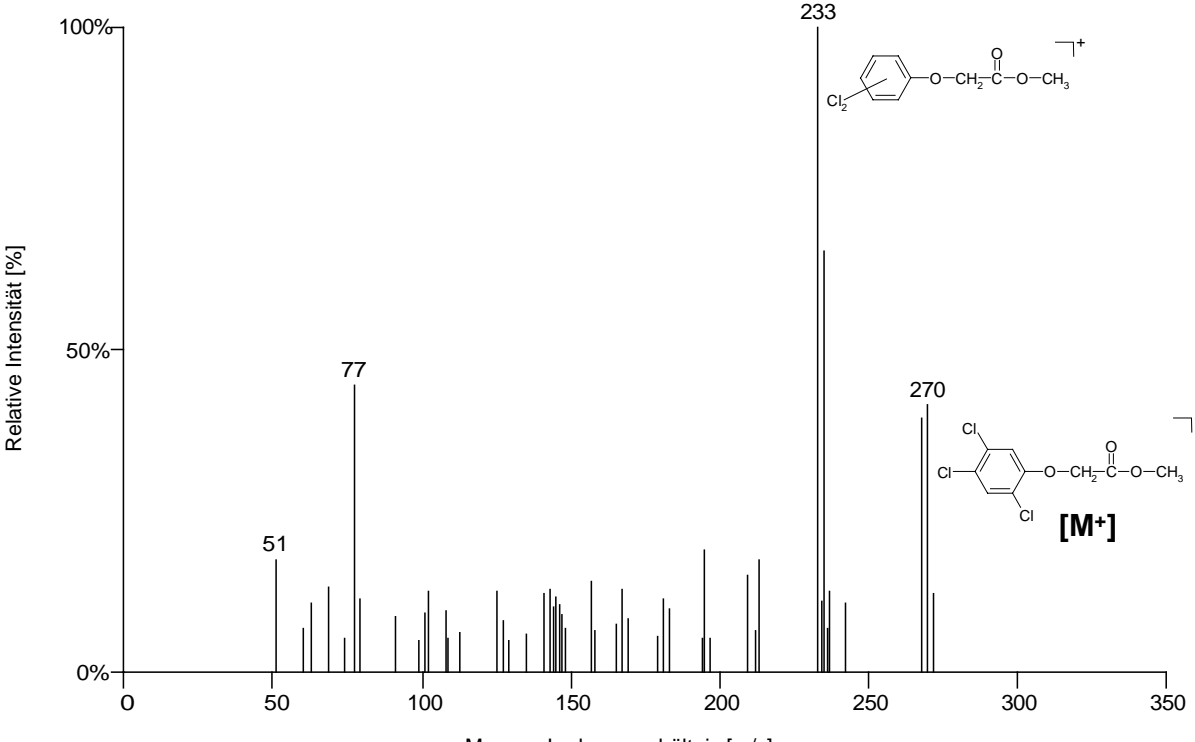
<p>Substanzbezeichnung: <b>2,4,5-T</b></p> <p>Summenformel: <math>C_8H_5Cl_3O_3</math></p> <p>CAS-Nr.: 93-76-5</p> <p>Molekulargewicht: 255,5 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) - Methylester</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>233</p> <p>270</p> <p>51</p> <p>77</p> <p><math>[M^+]</math></p>	



Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

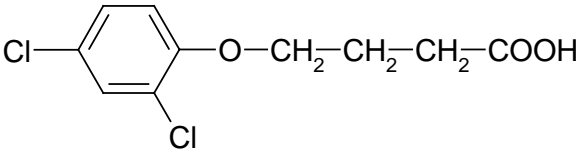
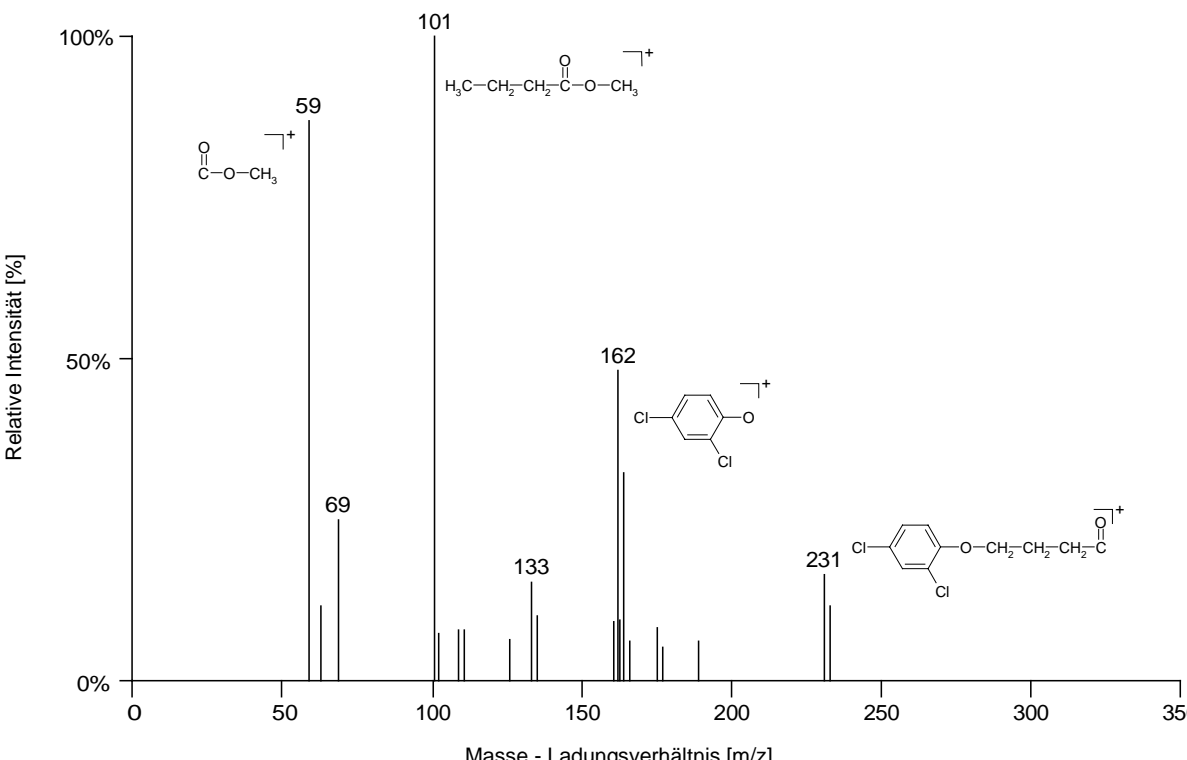
<p>Substanzbezeichnung: <b>2,4-DB</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{10}H_{10}Cl_2O_3</math></p> <p>CAS-Nr.: 94-82-6</p> <p>Molekulargewicht: 249,1 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) - Methylester</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

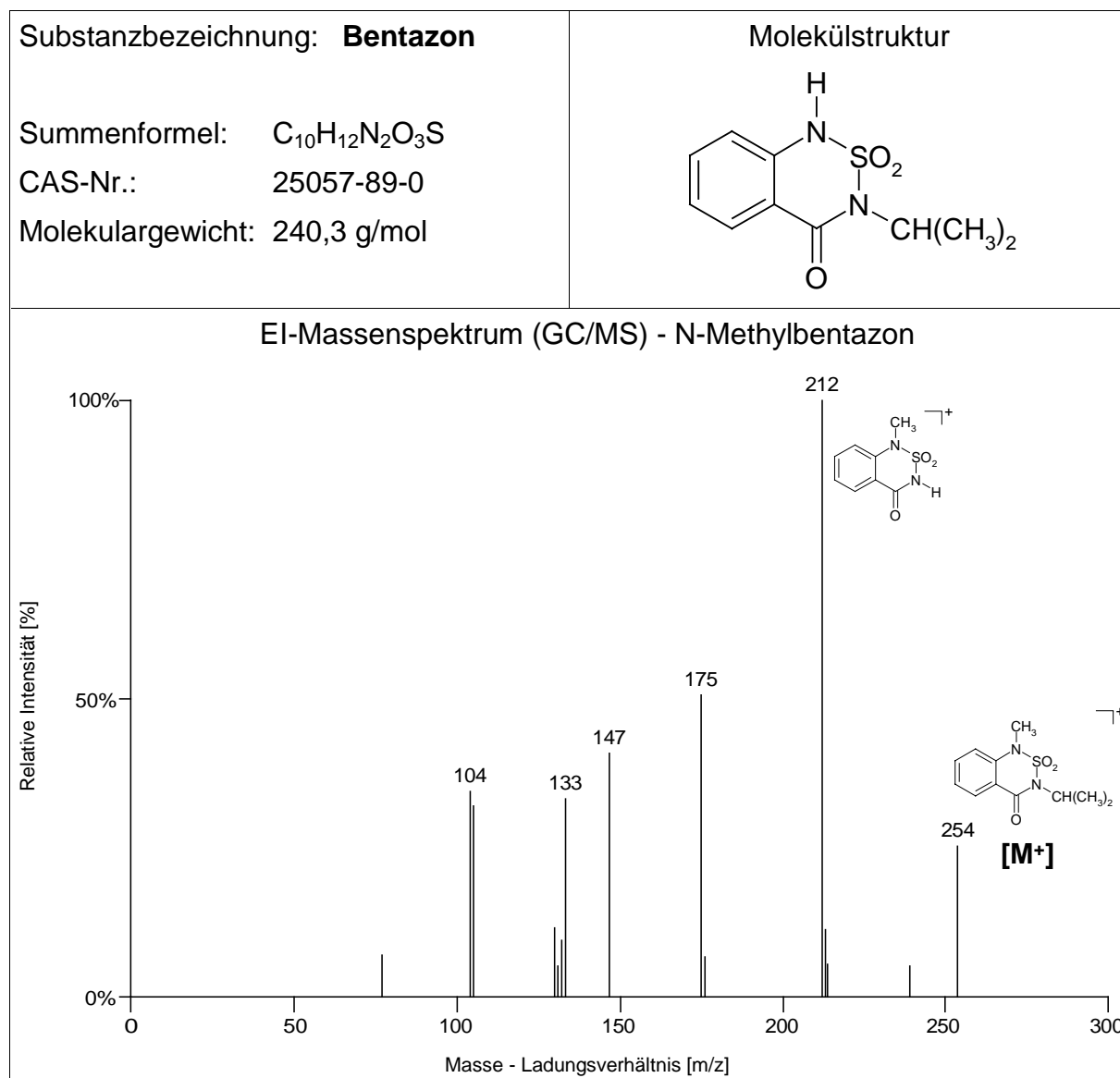


Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

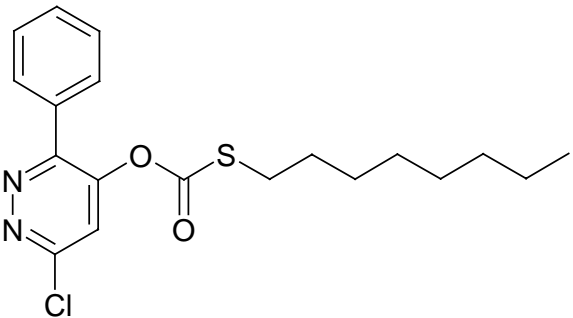
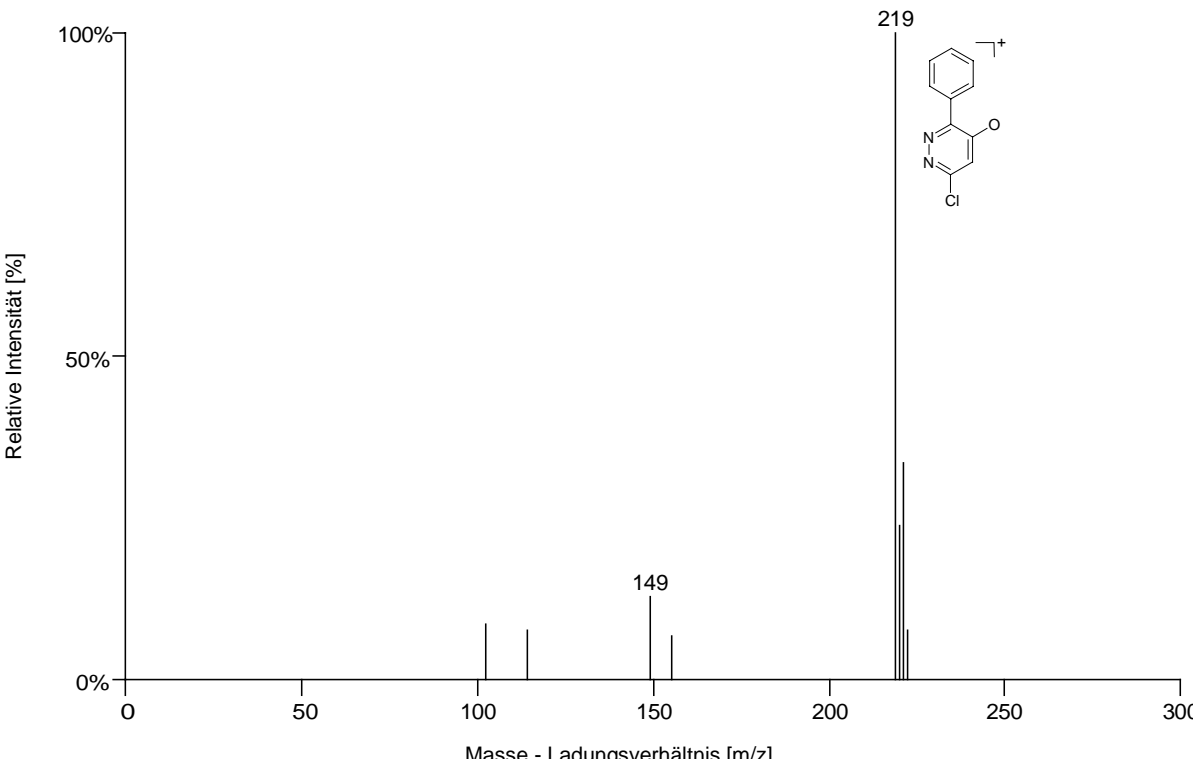
<p>Substanzbezeichnung: <b>Pyridat</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{19}H_{23}ClN_2O_2S</math></p> <p>CAS-Nr.: 55512-33-9</p> <p>Molekulargewicht: 378,9 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 												
<p>El-Massenspektrum (GC/MS)</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>Mass spectrum data (approximate):</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>m/z</th> <th>Relative Intensität [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>100</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>115</td> <td>~8</td> </tr> <tr> <td>149</td> <td>~15</td> </tr> <tr> <td>151</td> <td>~5</td> </tr> <tr> <td>219</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>		m/z	Relative Intensität [%]	100	~10	115	~8	149	~15	151	~5	219	100
m/z	Relative Intensität [%]												
100	~10												
115	~8												
149	~15												
151	~5												
219	100												

Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

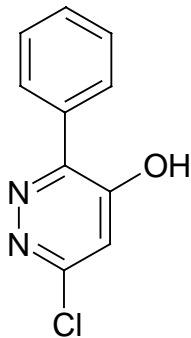
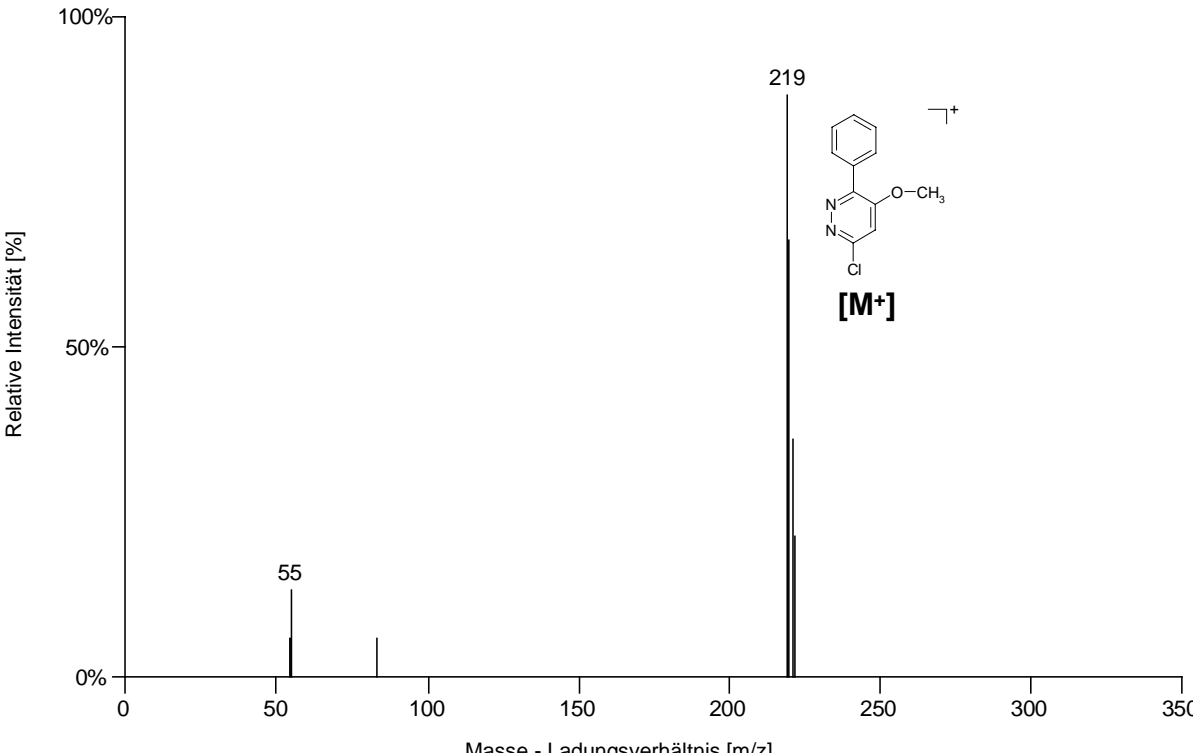
<p>Substanzbezeichnung: <b>CL 9673</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{10}H_7ClN_2O</math></p> <p>CAS-Nr.: -</p> <p>Molekulargewicht: 206,6 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p>  <p>The structure shows a pyridazine ring substituted with a phenyl group at position 3, a methoxy group at position 4, and a chlorine atom at position 6.</p>
<p>           EI-Massenspektrum (GC/MS) – 6-Chlor-4-methoxy-3-phenylpyridazin            </p> <p>The mass spectrum shows relative intensity (%) on the y-axis (0 to 100) and mass-to-charge ratio (m/z) on the x-axis (0 to 350). The base peak is at m/z 219, labeled [M<sup>+</sup>]. Other significant peaks are at m/z 55 and 77.</p>	

Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

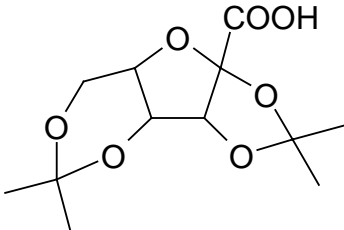
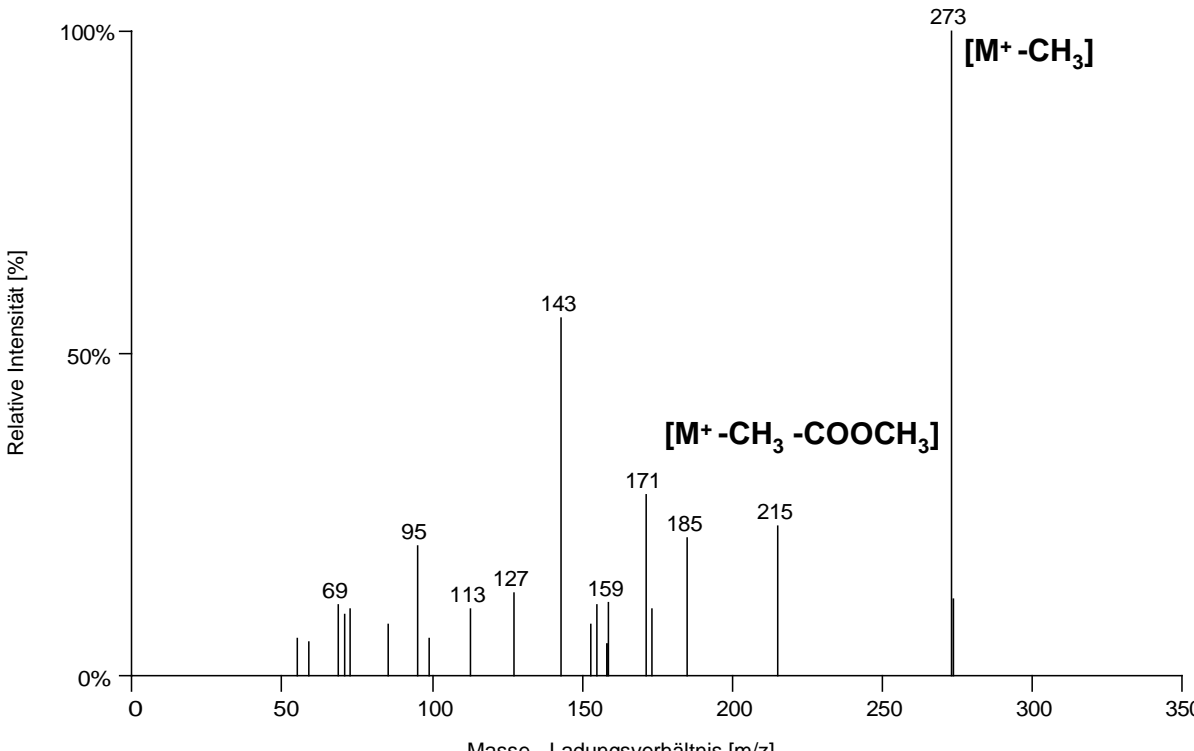
<div>Substanzbezeichnung: <b>Dikegulac</b></div> <div>Summenformel: <b>C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub></b></div> <div>CAS-Nr.: <b>18467-77-1</b></div> <div>Molekulargewicht: <b>274,3 g/mol</b></div>	<div>Molekülstruktur</div> <div></div>																																	
<div>El-Massenspektrum (GC/MS) – Methylester</div> <div><table><caption>Peak Data for Dikegulac Methylester Mass Spectrum</caption><thead><tr><th>m/z</th><th>Relative Intensität [%]</th><th>Assignment</th></tr></thead><tbody><tr><td>69</td><td>~10</td><td></td></tr><tr><td>95</td><td>~25</td><td></td></tr><tr><td>113</td><td>~15</td><td></td></tr><tr><td>127</td><td>~20</td><td></td></tr><tr><td>143</td><td>~55</td><td></td></tr><tr><td>159</td><td>~10</td><td></td></tr><tr><td>171</td><td>~30</td><td>[M+ -CH<sub>3</sub> -COOCH<sub>3</sub>]</td></tr><tr><td>185</td><td>~25</td><td></td></tr><tr><td>215</td><td>~25</td><td></td></tr><tr><td>273</td><td>100</td><td>[M+ -CH<sub>3</sub>]</td></tr></tbody></table></div>		m/z	Relative Intensität [%]	Assignment	69	~10		95	~25		113	~15		127	~20		143	~55		159	~10		171	~30	[M+ -CH <sub>3</sub> -COOCH <sub>3</sub> ]	185	~25		215	~25		273	100	[M+ -CH <sub>3</sub> ]
m/z	Relative Intensität [%]	Assignment																																
69	~10																																	
95	~25																																	
113	~15																																	
127	~20																																	
143	~55																																	
159	~10																																	
171	~30	[M+ -CH <sub>3</sub> -COOCH <sub>3</sub> ]																																
185	~25																																	
215	~25																																	
273	100	[M+ -CH <sub>3</sub> ]																																

Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

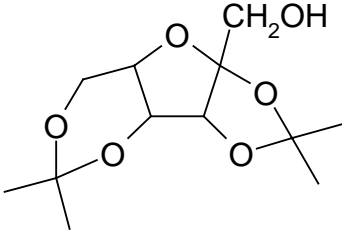
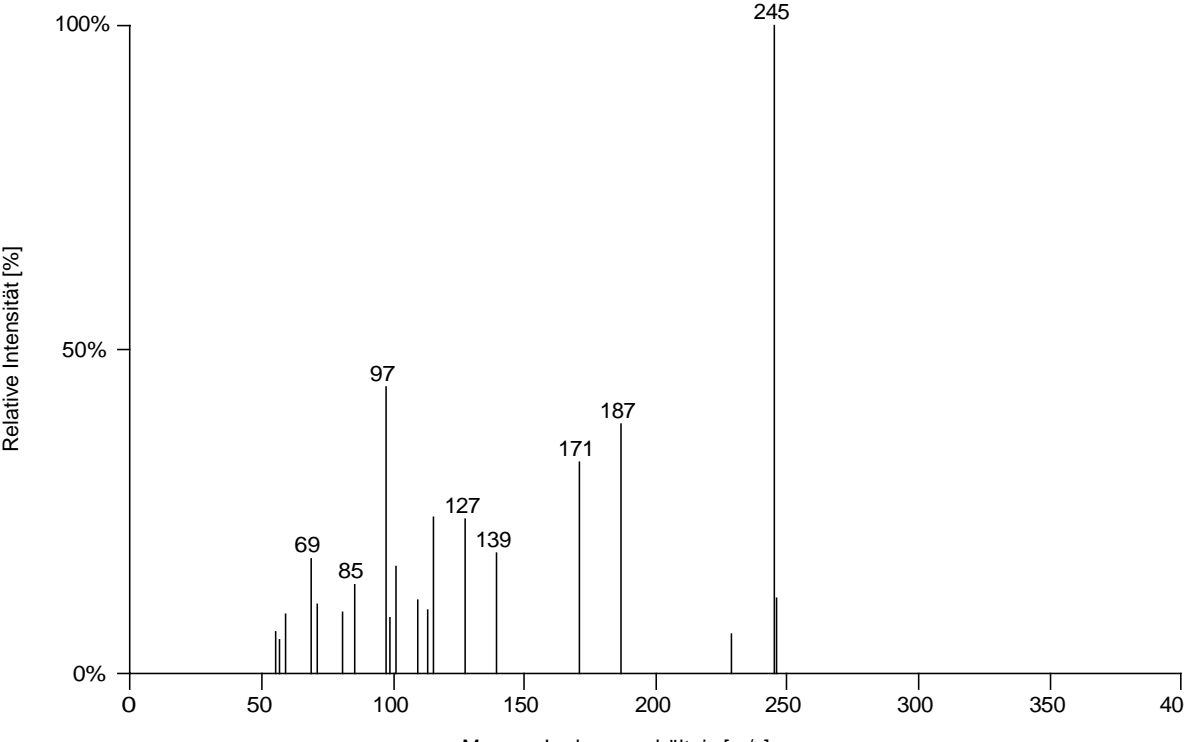
<p>Substanzbezeichnung: <b>Diaceton-L-Sorbose</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{12}H_{20}O_6</math></p> <p>CAS-Nr.: -</p> <p>Molekulargewicht: 260,3 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 																		
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – Methylether</p>  <table border="1"> <caption>Peak Data for El-Massenspektrum (GC/MS) – Methylether</caption> <thead> <tr> <th>m/z</th> <th>Relative Intensität [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>69</td><td>~15</td></tr> <tr><td>85</td><td>~10</td></tr> <tr><td>97</td><td>~45</td></tr> <tr><td>127</td><td>~25</td></tr> <tr><td>139</td><td>~20</td></tr> <tr><td>171</td><td>~35</td></tr> <tr><td>187</td><td>~40</td></tr> <tr><td>245</td><td>100</td></tr> </tbody> </table>		m/z	Relative Intensität [%]	69	~15	85	~10	97	~45	127	~25	139	~20	171	~35	187	~40	245	100
m/z	Relative Intensität [%]																		
69	~15																		
85	~10																		
97	~45																		
127	~25																		
139	~20																		
171	~35																		
187	~40																		
245	100																		

Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

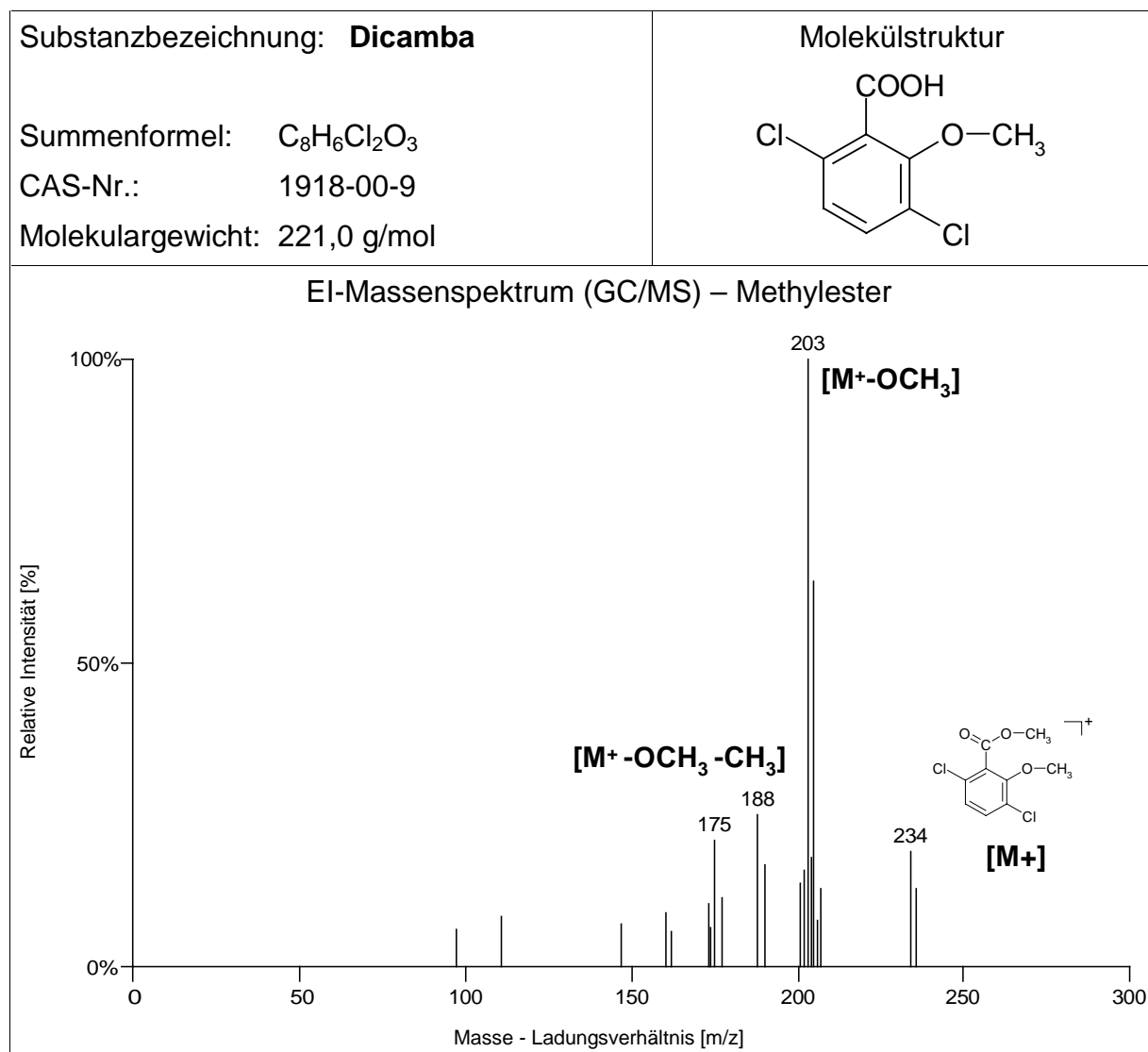


Tabelle 68: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren von Verbindungen der Gruppe 4 (**Fortsetzung**).

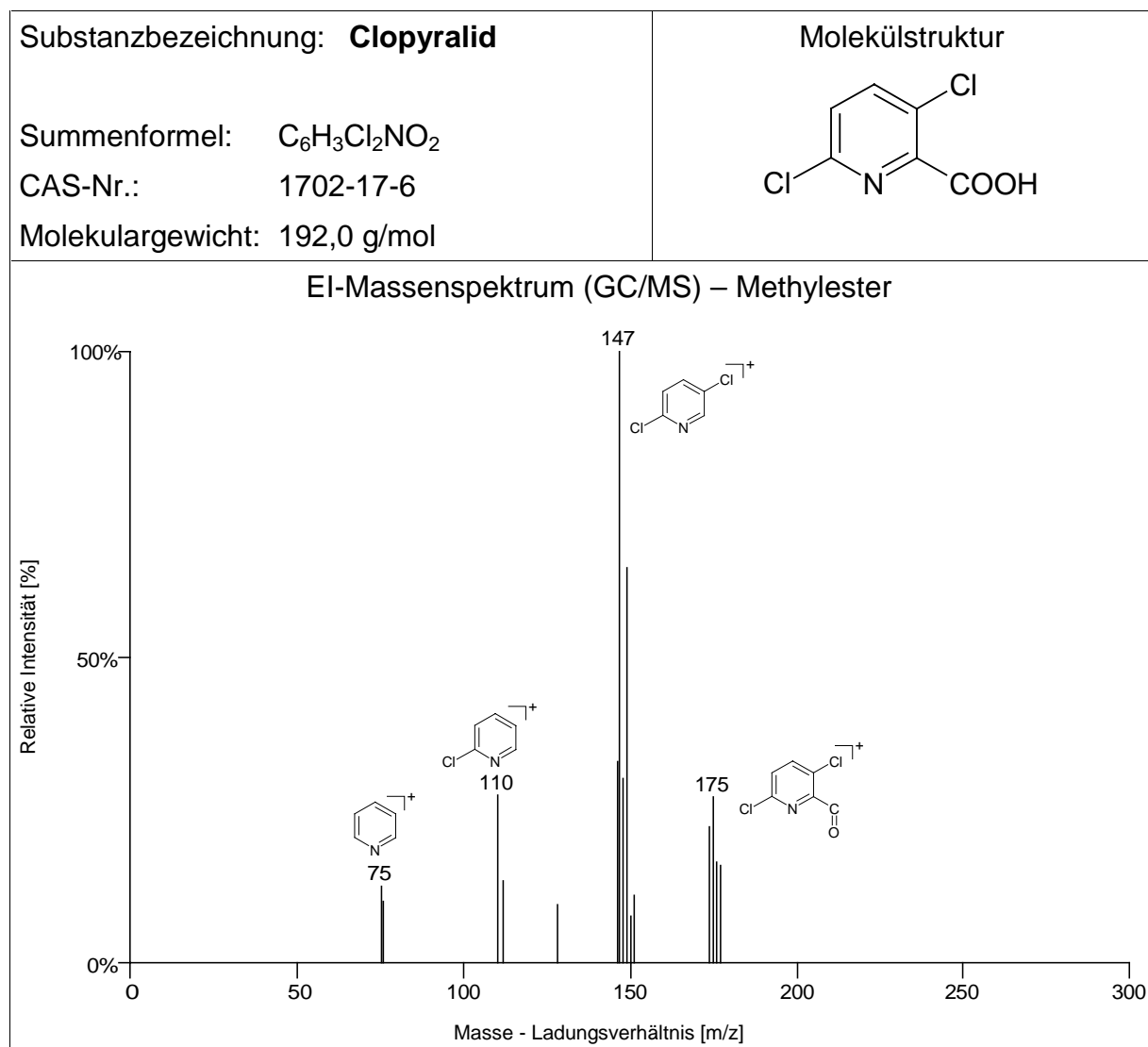




Tabelle 69: Molekülstrukturen weiterer Verbindungen aus Gruppe 4.

Substanzinformationen	Molekülstruktur
Substanzbezeichnung: <b>Dalapon</b>  Summenformel: $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ CAS-Nr.: 75-99-0 Molekulargewicht: 143,0 g/mol	
Substanzbezeichnung: <b>TCA</b>  Summenformel: $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ CAS-Nr.: 76-03-9 Molekulargewicht: 163,4 g/mol	
Substanzbezeichnung: <b>Aldicarb</b>  Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ CAS-Nr.: 116-06-3 Molekulargewicht: 190,3 g/mol	

#### 8.4.2 Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen

Tabelle 70: Konzentrationen der Lösungen, die bei den Untersuchungen von Verbindungen aus Gruppe 4 verwendet wurden.

Verbindung	Stammlösung [mg/l]	Lösung für Direktinjektionen [µg/l]	Multi-Level-Lösungen für die SPME-Versuche [µg/l]					
			Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5	Level 6
MCPA	1000	1000	0,200	0,500	1,000	1,500	2,000	-
MCPP	1000	1000	0,200	0,500	1,000	1,500	2,000	-
Dichlorprop	1000	1000	0,200	0,500	1,000	1,500	2,000	-
2,4-D	1000	1000	0,200	0,500	1,000	1,500	2,000	-
Fenoprop	1000	1000	0,200	0,500	1,000	1,500	2,000	-
MCPB	1000	1000	0,200	0,500	1,000	1,500	2,000	-
2,4,5-T	1000	1000	0,200	0,500	1,000	1,500	2,000	-
2,4-DB	1000	1000	0,200	0,500	1,000	1,500	2,000	-
Bentazon	1000	1000	0,200	0,500	1,000	1,500	2,000	-
Aldicarb	960	4800	-	-	-	-	-	48,000
Dalapon	179	896	44,8	89,6	179,2	268,8	358,4	44,750
Trichloressigsäure	193	964	48,2	96,4	192,8	289,2	385,6	48,250
Clopyralid	2095	5240	0,210	1,048	5,240	10,480	20,960	52,400
Dicamba	1880	4700	0,188	0,940	4,700	9,400	18,800	47,000
Diaceton-L-Sorbose	5000	5000	-	-	-	-	-	50,000
Dikegulac	5000	5000	-	-	-	-	-	50,000
CL9673	500	5000	0,200	1,000	5,000	10,000	20,000	50,000

### 8.4.3 Zur Quantifizierung verwendete Fragmentationen

Tabelle 71: Für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen (m/z) von Derivaten der Verbindungen aus Gruppe 4.

Verbindung	nachgewiesen als	charakteristische, für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen (m/z)
MCPA	Methylester	141, 214, 216
MCPP	Methylester	142, 169, 228
Dichlorprop	Methylester	162, 189, 248
2,4-D	Methylester	199, 201, 234
Fenoprop	Methylester	196, 198, 284
MCPB	Methylester	59, 107, 211
2,4,5-T	Methylester	233, 235, 268
2,4-DB	Methylester	59, 101, 162
Bentazon	N-Methylbentazon	175, 212, 254
Aldicarb	Aldicarb	100, 115
Dalapon	Methylester	97, 99
Trichloressigsäure	Methylester	117, 119, 121
Clopyralid	Methylester	110, 147, 175
Dicamba	Methylester	188, 203, 234
Diaceton-L-Sorbose	Methylether	171, 187, 245
Dikegulac	Methylester	171, 215, 273
CL9673	6-Chlor-4-methoxy-3-phenylpyridazin	219, 220

#### 8.4.4 Adsorptionszeitprofile

Tabelle 72: Adsorptionszeitprofile einiger Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon nach Anreicherung mittels SPME und massenselektiver Detektion.

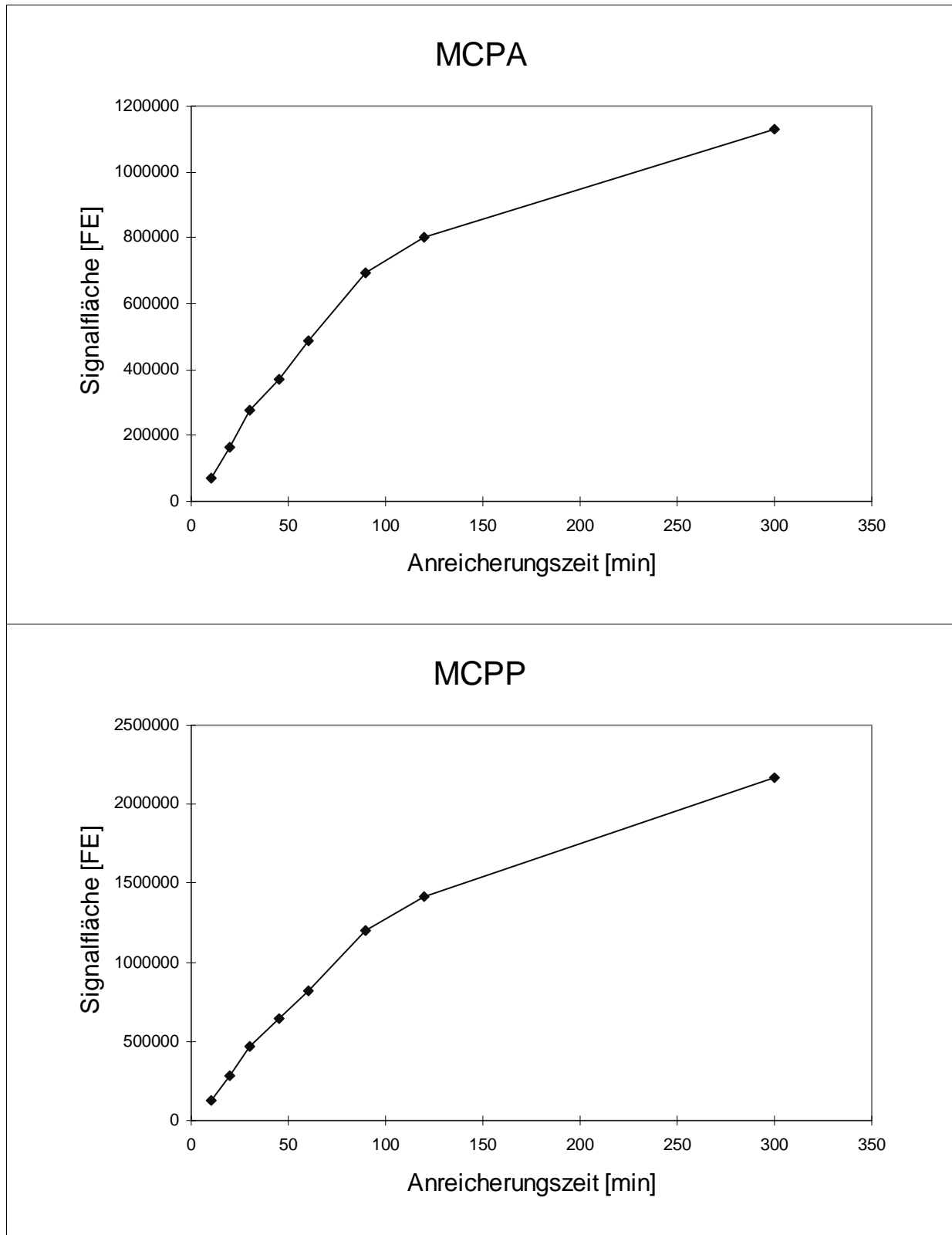


Tabelle 72: Adsorptionszeitprofile einiger Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon nach Anreicherung mittels SPME und massenselektiver Detektion **(Fortsetzung)**.

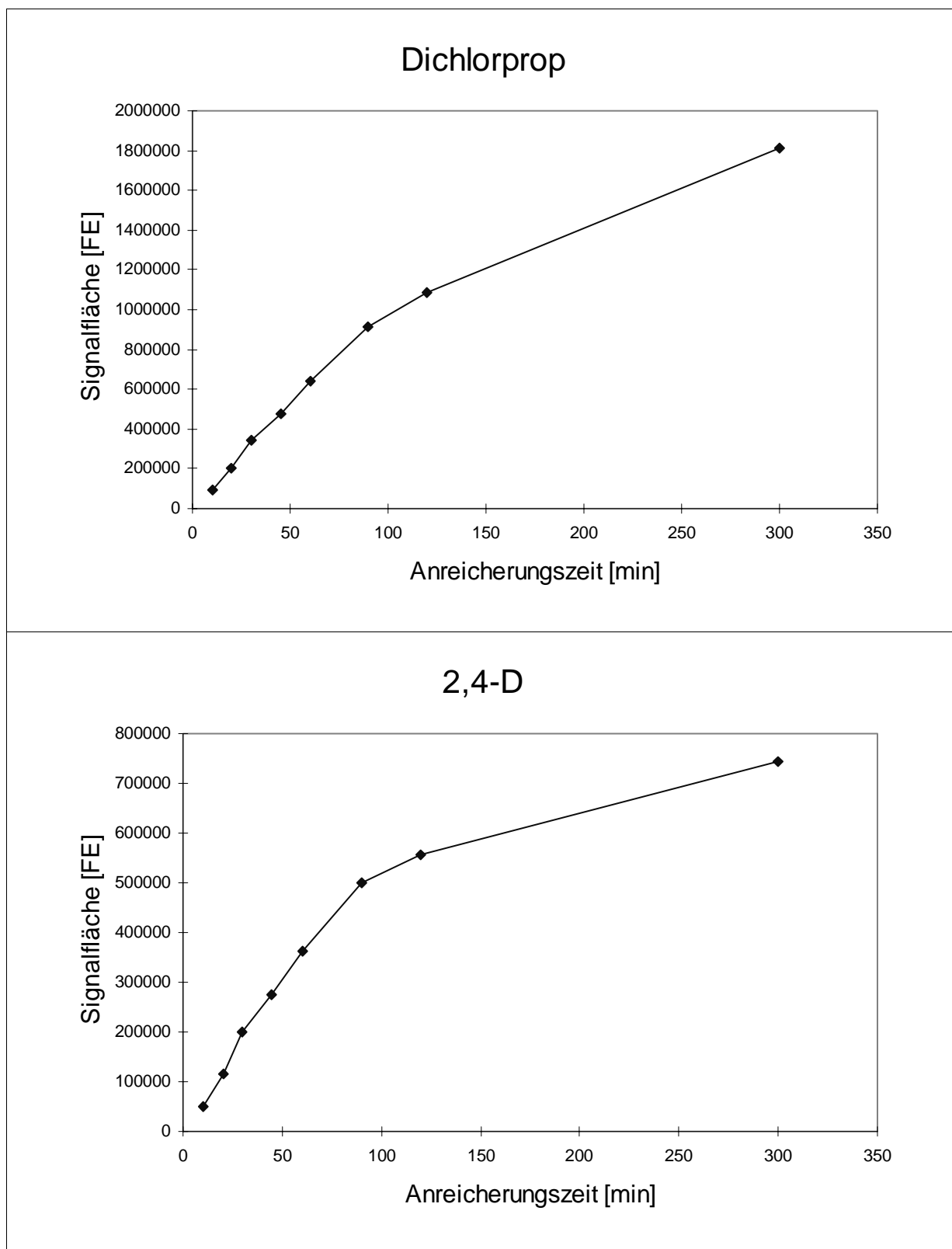


Tabelle 72: Adsorptionszeitprofile einiger Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon nach Anreicherung mittels SPME und massenselektiver Detektion **(Fortsetzung)**.

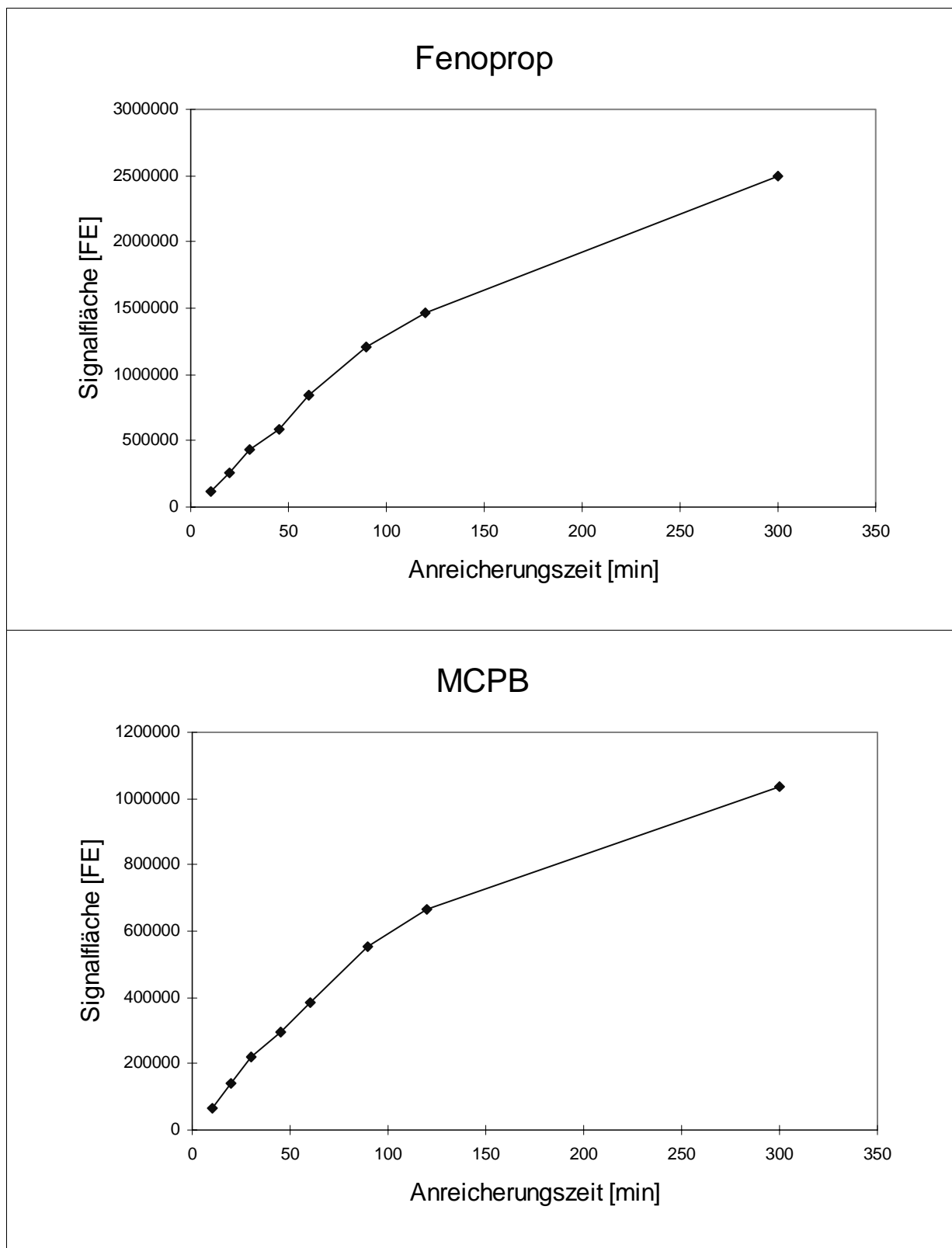


Tabelle 72: Adsorptionszeitprofile einiger Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon nach Anreicherung mittels SPME und massenselektiver Detektion **(Fortsetzung)**.

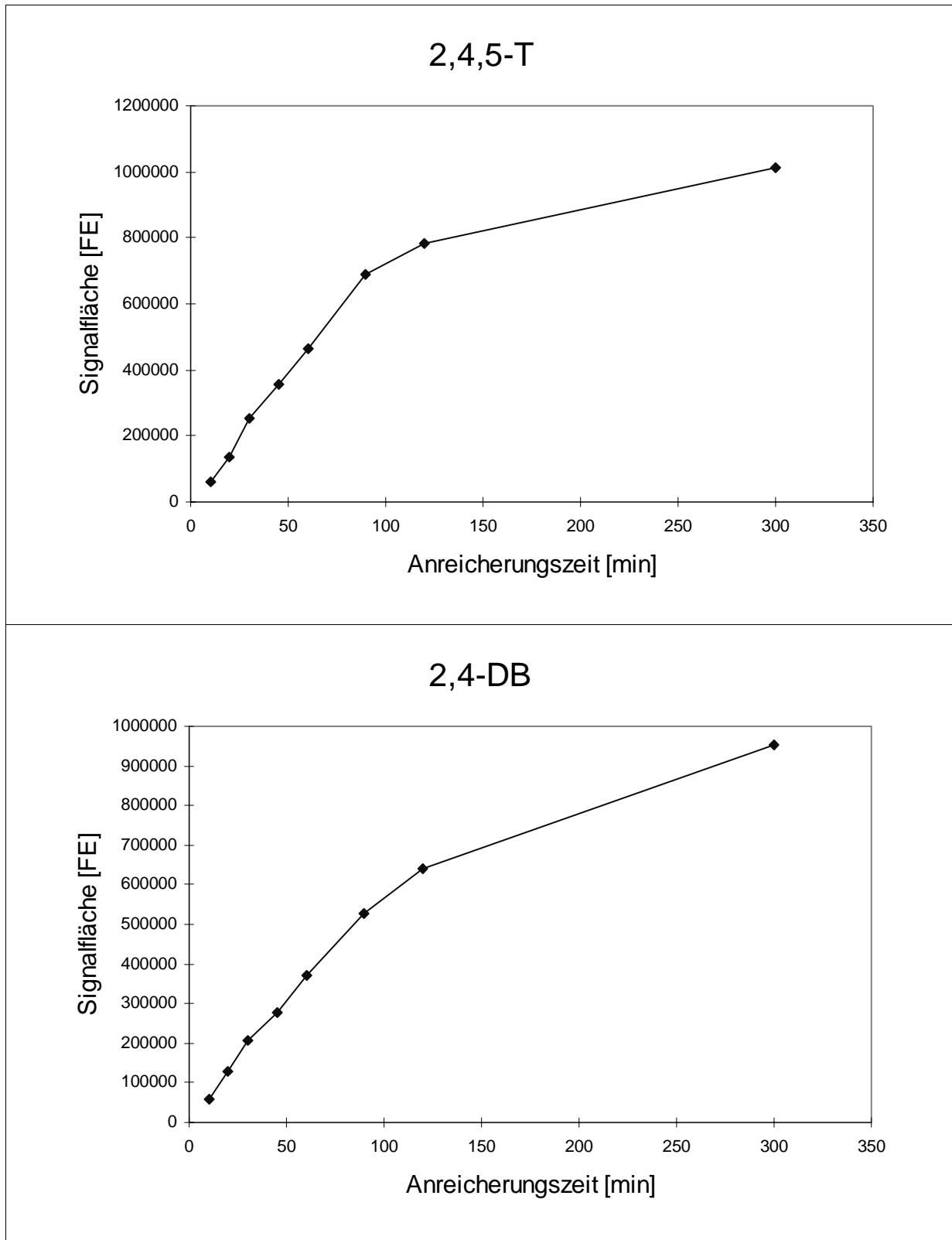


Tabelle 72: Adsorptionszeitprofile einiger Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon nach Anreicherung mittels SPME und massenselektiver Detektion **(Fortsetzung)**.

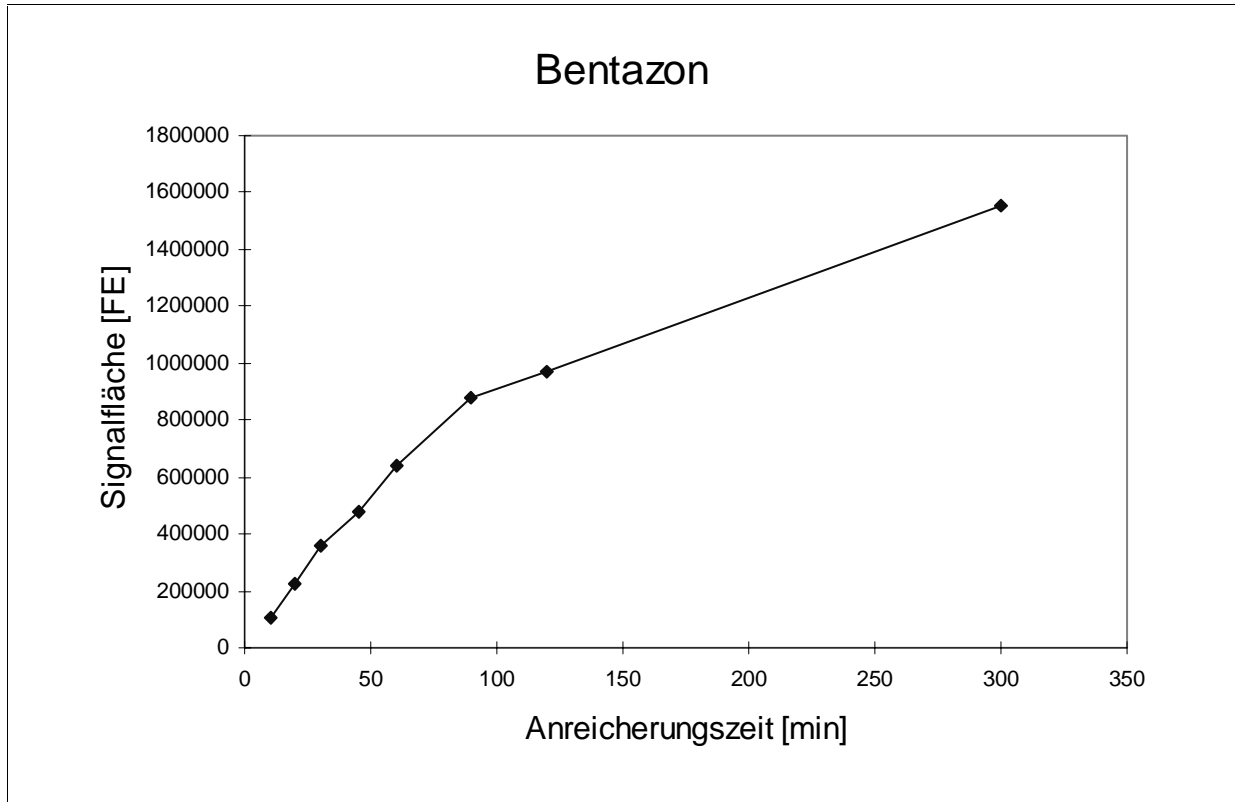




Tabelle 73: Adsorptionszeitprofile von Halogenalkancarbonsäuren nach Anreicherung mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit ECD.

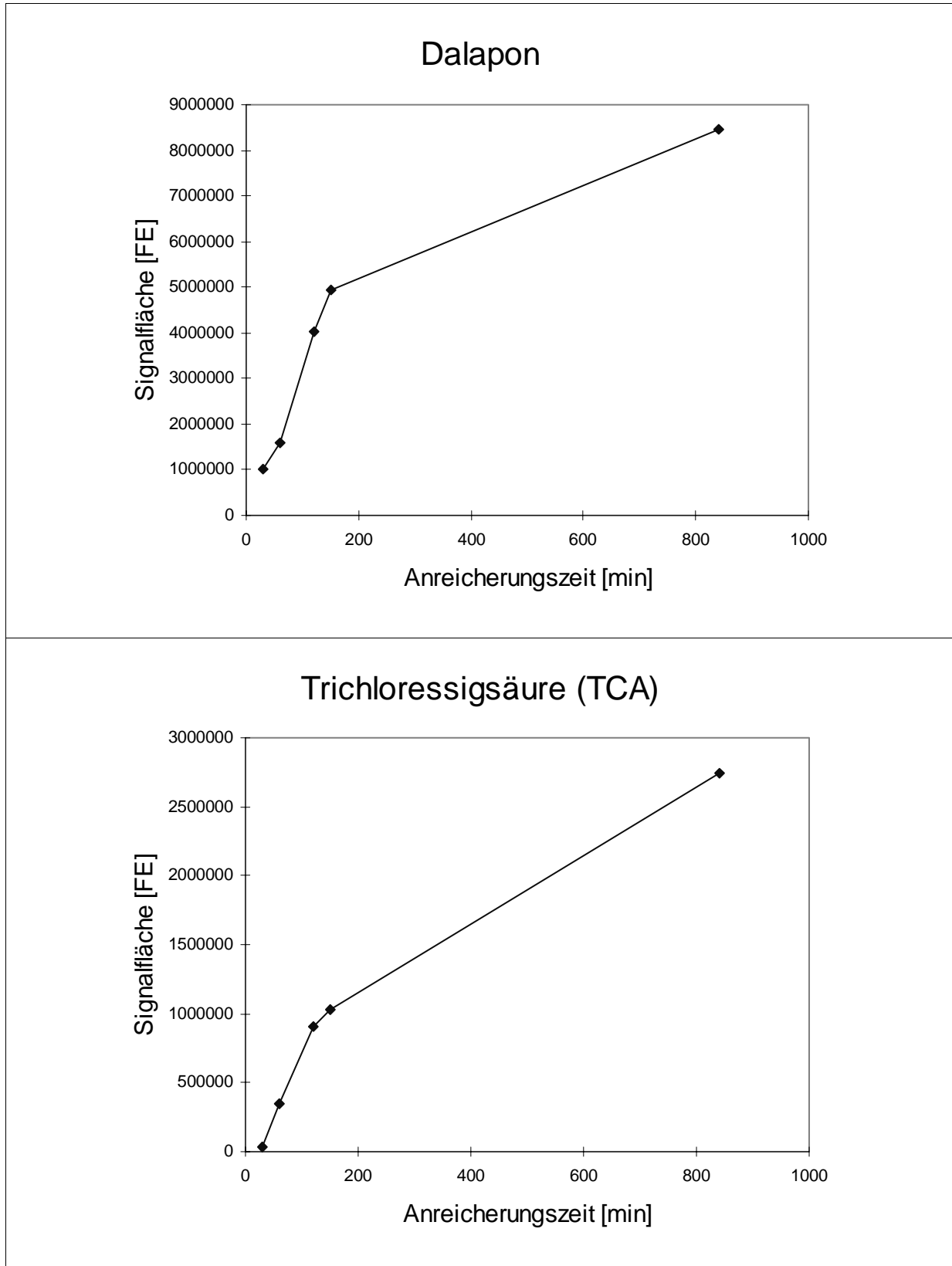
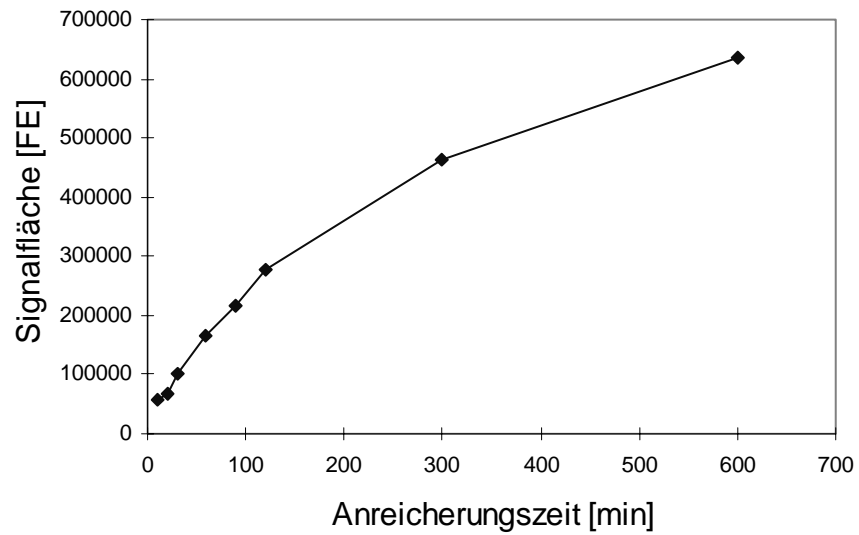


Tabelle 74: Adsorptionszeitprofile von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion.

### Clopyralid



### Dicamba

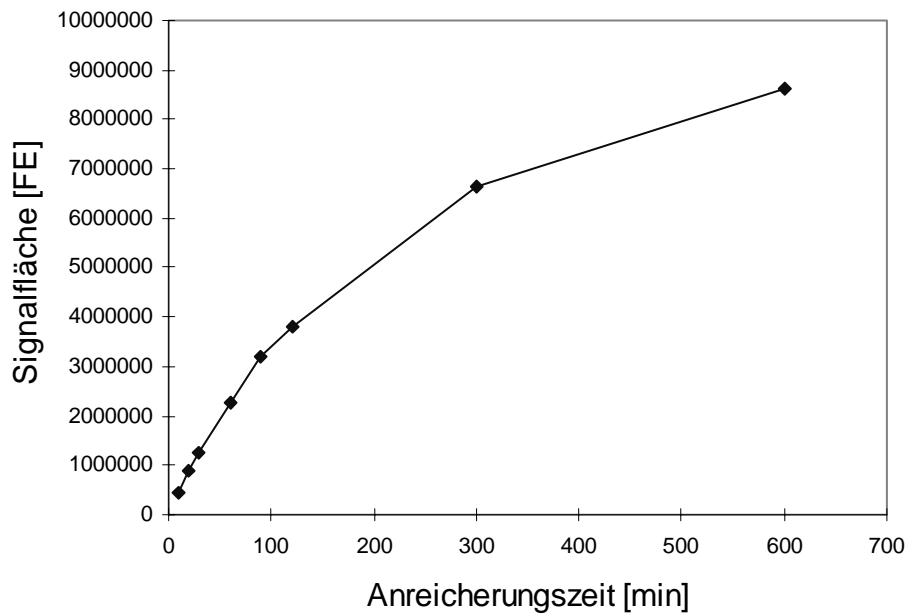
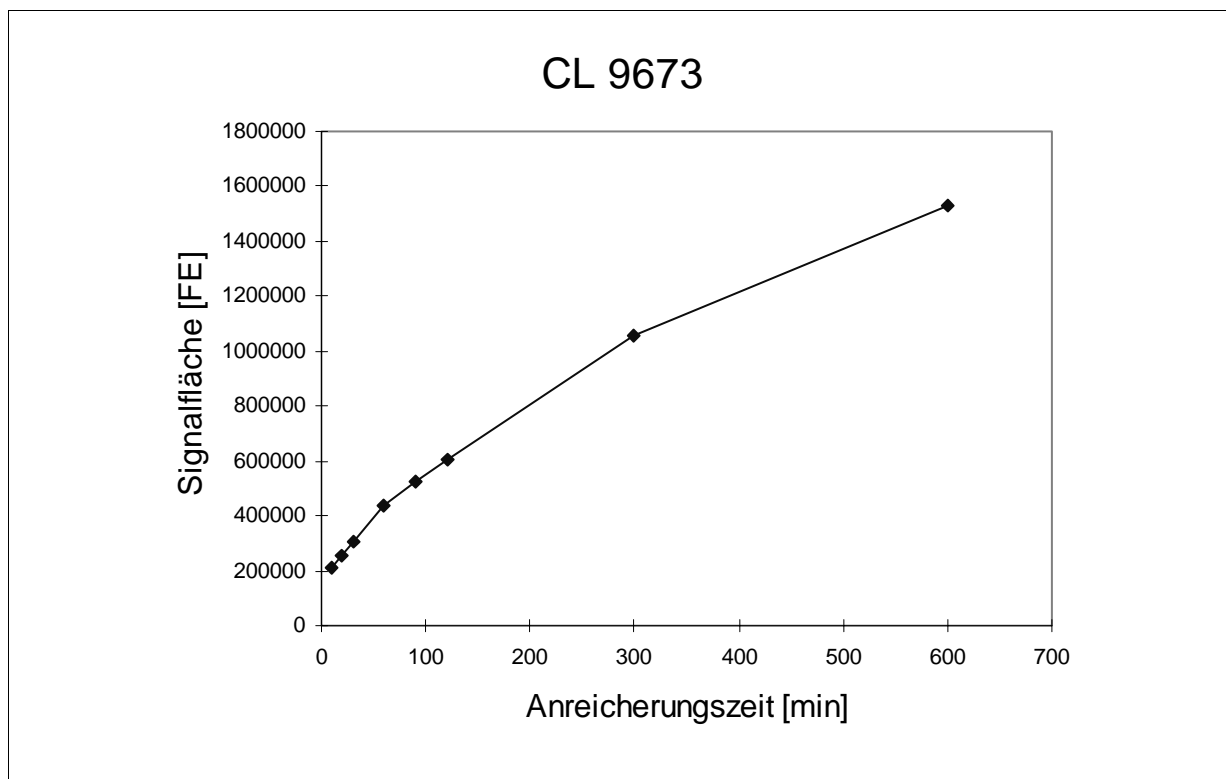


Tabelle 74: Adsorptionszeitprofile von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 nach automatisierter Anreicherung mittels PA-Faser und massenselektiver Detektion (**Fortsetzung**).



## 8.4.5 Validierungskennzahlen

Tabelle 75: Statistische Parameter für die Bestimmung von Phenoxycanbonsäuren und Bentazon mittels SPME und massenselektiver Detektion unter Berücksichtigung unterschiedlicher Derivatisierungsverfahren.

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,2 - 2 µg/l, 5 Niveaus)	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], $V_{\text{Wasser}} = 5 \text{ ml}$
<b>On-Fiber Derivatisierung mit Diazomethan im 2 ml Glasvial mit Mikroeinsatz</b>				
MCP	0,025	0,9852	4,9	6,7
MCPA	0,065	0,9469	1,5	3,2
Dichlorprop	0,025	0,9958	1,2	7,8
2,4-D	0,100	0,9969	6,6	2,6
Fenoprop	0,035	0,9978	6,5	5,8
MCPB	0,065	0,9751	25,8	6,6
2,4,5-T	0,050	0,9999	11,1	2,4
2,4-DB	0,100	0,9842	11,1	5,8
Bentazon	0,020	0,9968	7,8	4,6
<b>Derivatisierung durch Vorlegen einer TMSH-Lösung im Injektor</b>				
MCP	0,050	0,9966	9,9	4,9
MCPA	0,080	0,9798	16,0	2,3
Dichlorprop	0,015	0,9923	22,6	4,8
2,4-D	0,100	0,9818	3,6	1,2
Fenoprop	0,100	0,9518	14,2	4,4
MCPB	0,080	0,9875	28,0	7,2
2,4,5-T	0,100	0,9950	6,60	2,1
2,4-DB	0,050	0,9764	6,60	6,9
Bentazon	0,080	0,9878	25,0	8,0

Tabelle 75: Statistische Parameter für die Bestimmung von Phenoxalkancarbonensäuren und Bentazon mittels SPME und massenselektiver Detektion unter Berücksichtigung unterschiedlicher Derivatisierungsverfahren (**Fortsetzung**).

Verbindung	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,2 - 2 µg/l, 5 Niveaus)	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 5 ml
<b>Derivatisierung durch Aufziehen der TMSH-Lösung mit der Faserführung</b>				
MCPPP	0,150	-	4,8	4,6
MCPA	0,200	-	7,6	2,2
Dichlorprop	0,050	-	5,7	5,1
2,4-D	0,200	-	15,2	1,8
Fenoprop	0,100	-	8,1	5,3
MCPB	0,080	-	16,5	6,7
2,4,5-T	0,100	-	30,6	2,5
2,4-DB	0,050	-	31,8	4,1
Bentazon	0,150	-	4,0	2,7

Tabelle 76: Statistische Parameter für die Bestimmung von Halogenalkancarbonsäuren mittels manueller SPME.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (50 - 400 µg/l, 5 Niveaus)
Dalapon	Methylester	30	0,9938
TCA	Methylester	12	0,9999

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 5 ml
Dalapon	Methylester	17,1	0,061
TCA	Methylester	6,8	0,013

Tabelle 77: Statistische Parameter für die Bestimmung von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 mittels automatisierter SPME.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,2 - 20 µg/l, 5 Niveaus)
Clopyralid	Methylester	0,500	0,9997
Dicamba	Methylester	0,020	0,9993
CL 9673	6-Chlor-4-methoxy-3-phenylpyridazin	0,840	0,9981

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 3	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 8 ml
Clopyralid	Methylester	5,61	1,48
Dicamba	Methylester	5,07	10,39
CL 9673	6-Chlor-4-methoxy-3-phenylpyridazin	4,23	1,83

## 8.5 Polare Arzneimittelrückstände

## 8.5.1 Molekülstrukturen und EI-Massenspektren

Tabelle 78: Molekülstrukturen und EI-Massenspektren der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände.

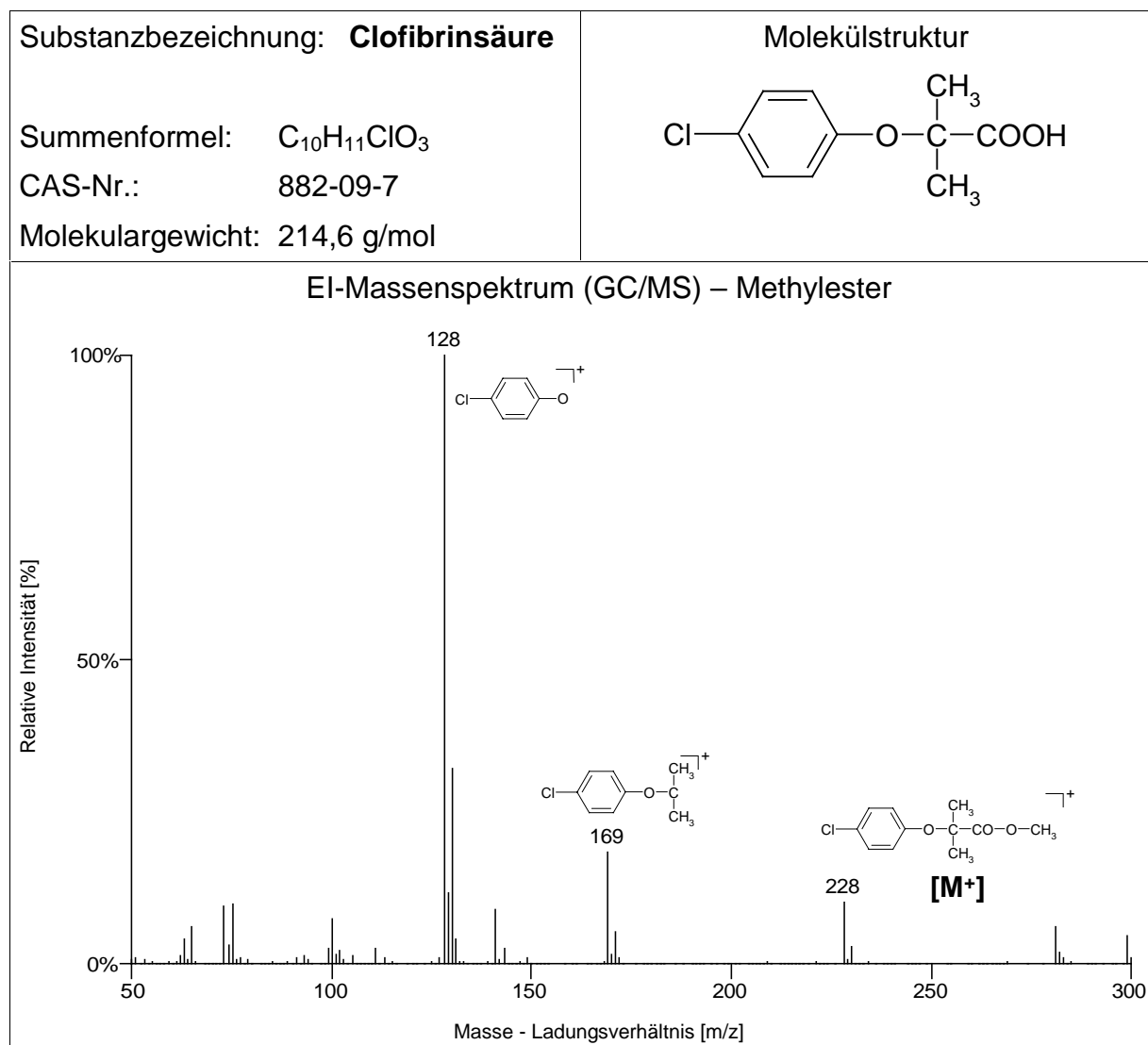


Tabelle 78: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände (**Fortsetzung**).

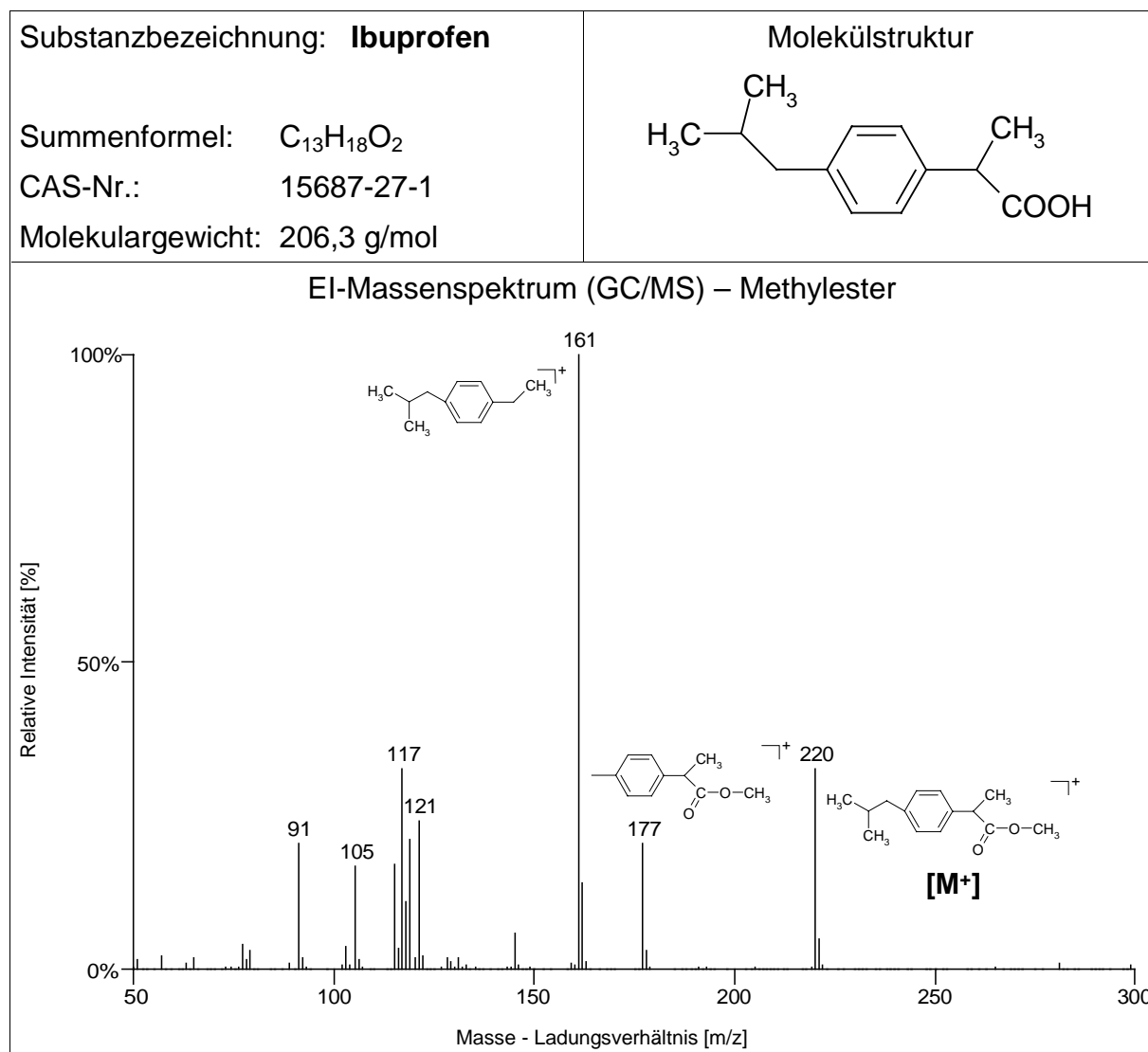




Tabelle 78: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten polaren Arzneimittlrückstände (**Fortsetzung**).

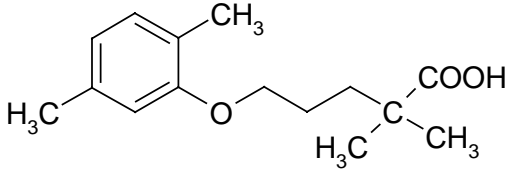
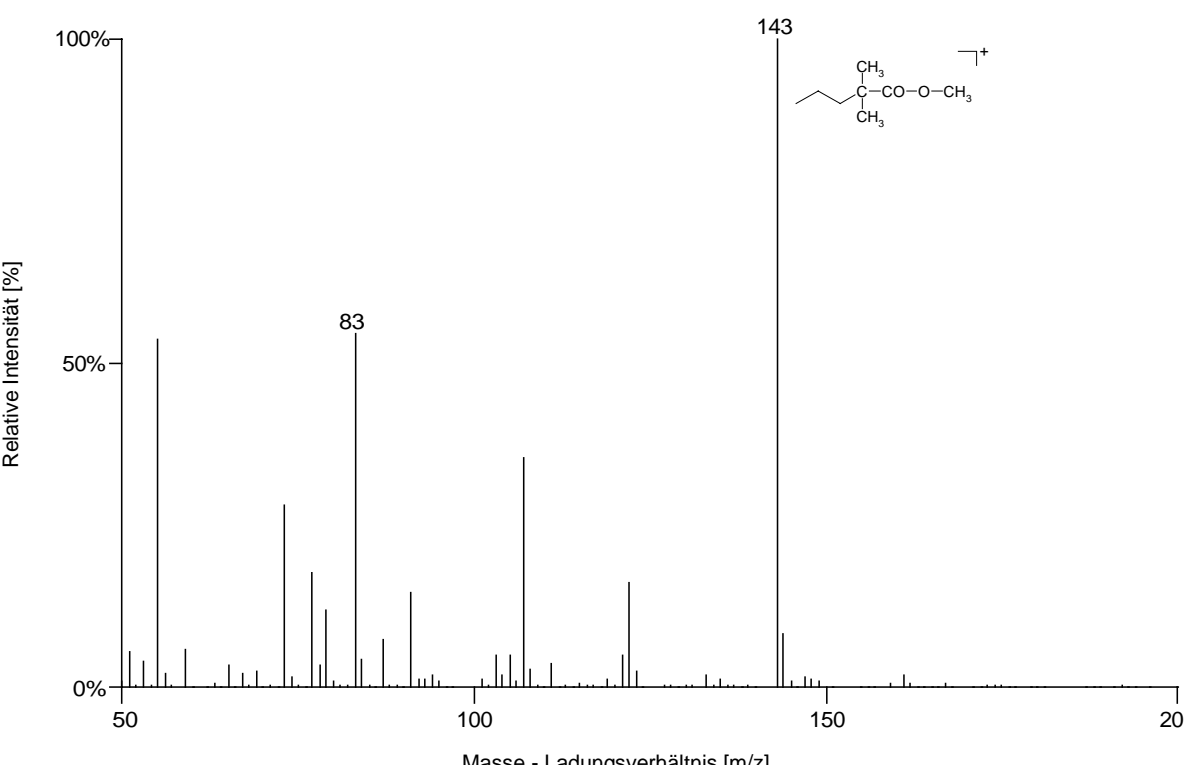
<p>Substanzbezeichnung: <b>Gemfibrozil</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{15}H_{22}O_3</math></p> <p>CAS-Nr.: 25812-30-0</p> <p>Molekulargewicht: 250,3 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – Methylester</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

Tabelle 78: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände (**Fortsetzung**).

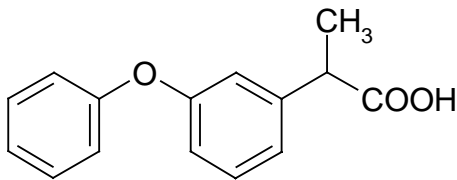
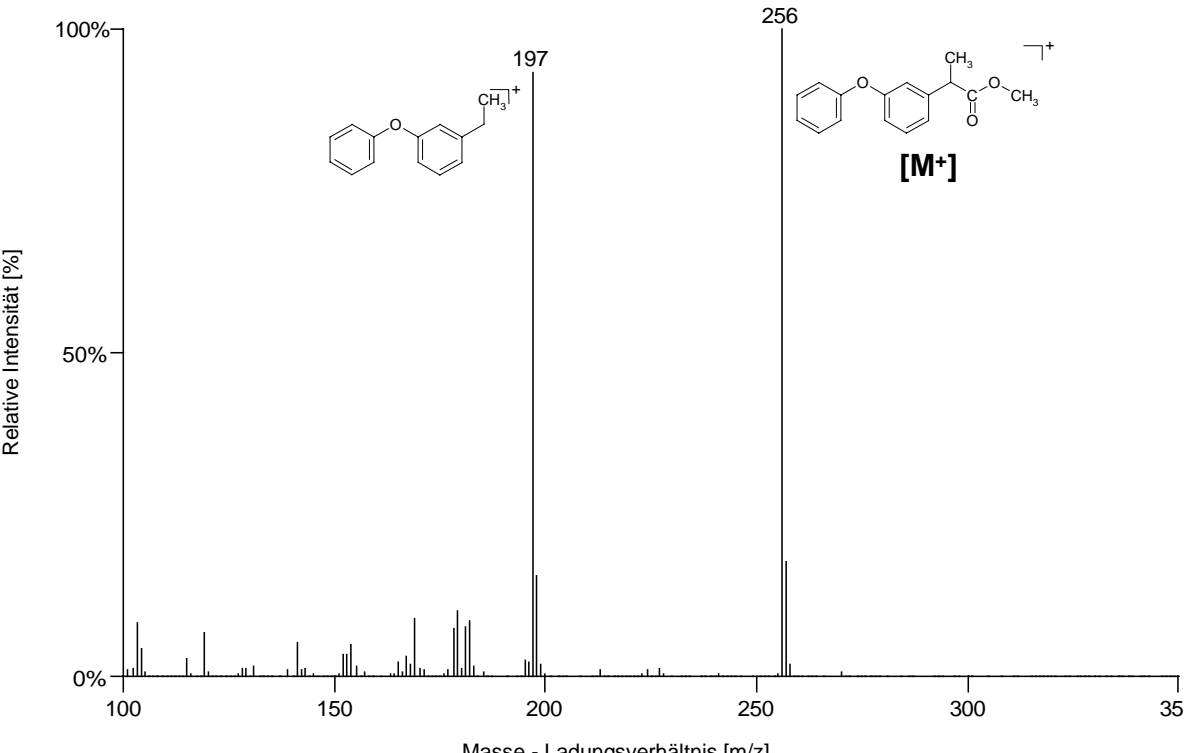
<p>Substanzbezeichnung: <b>Fenoprofen</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{15}H_{14}O_3</math></p> <p>CAS-Nr.: 53746-45-5 (Ca-Salz)</p> <p>Molekulargewicht: 242,3 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – Methylester</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>100%</p> <p>50%</p> <p>0%</p> <p>100 150 200 250 300 350</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p> <p>197</p> <p>256</p> <p><math>CH_3^+</math></p> <p><math>[M^+]</math></p>	

Tabelle 78: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände (**Fortsetzung**).

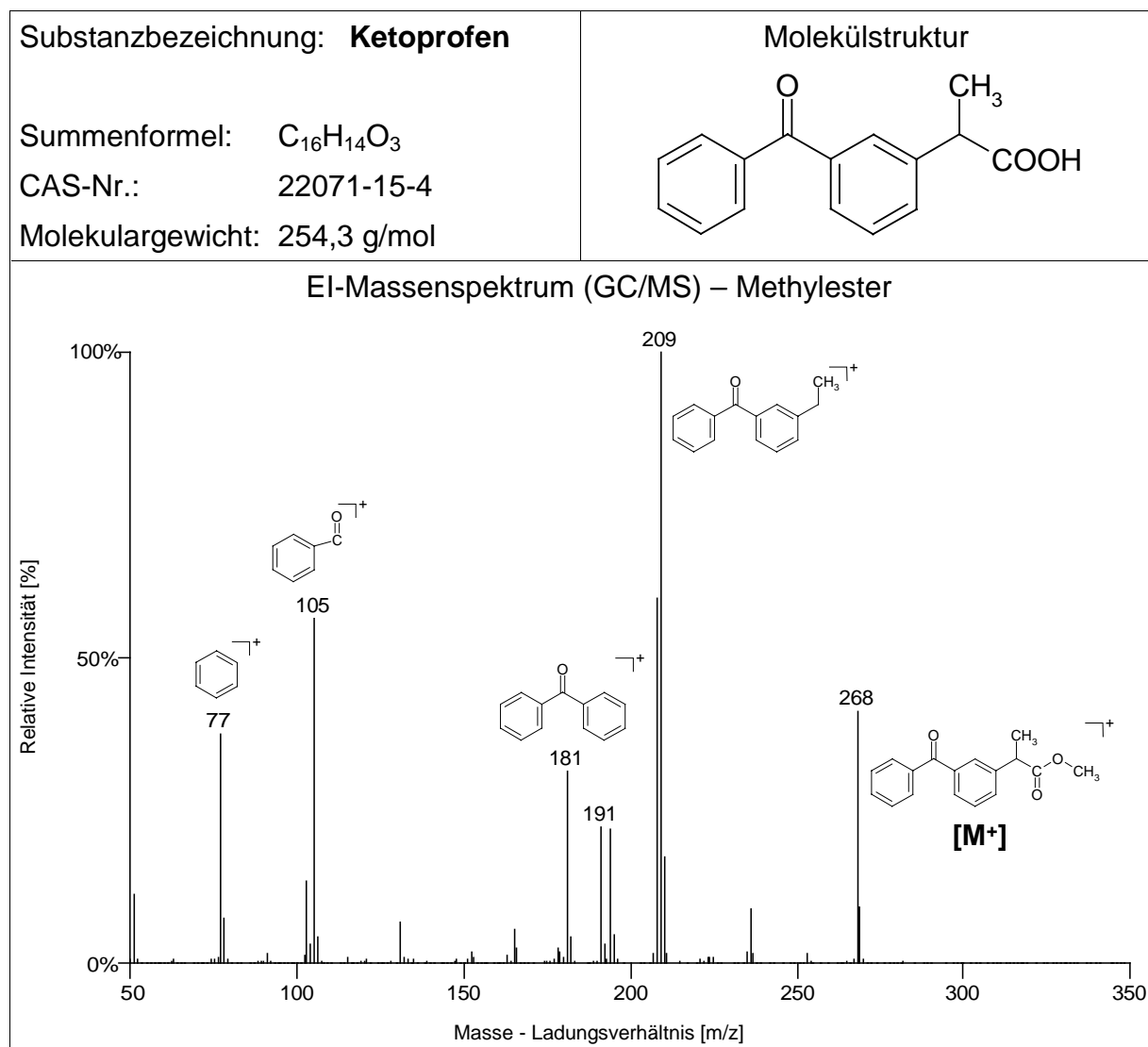


Tabelle 78: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände (**Fortsetzung**).

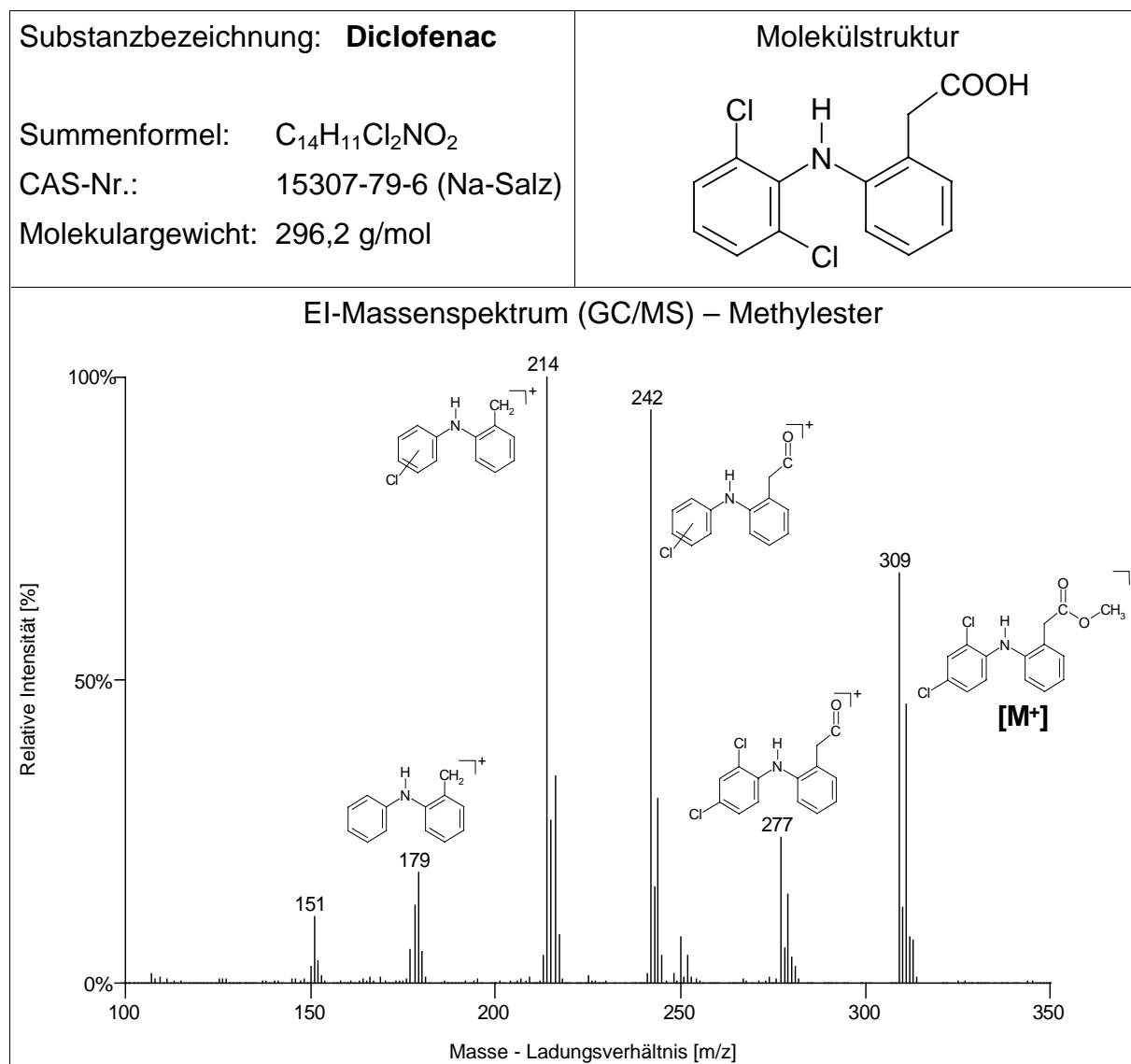


Tabelle 78: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände (**Fortsetzung**).

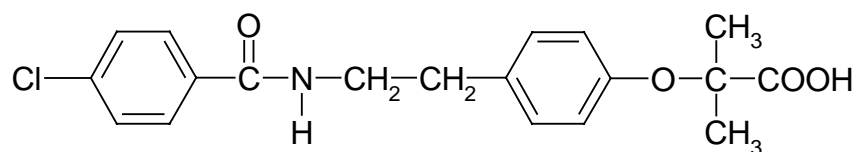
Substanzbezeichnung: **Bezafibrat**

Summenformel:  $C_{19}H_{20}ClNO_4$

CAS-Nr.: 41859-67-0

Molekulargewicht: 361,8 g/mol

Molekülstruktur



EI-Massenspektrum (GC/MS) – Methylester

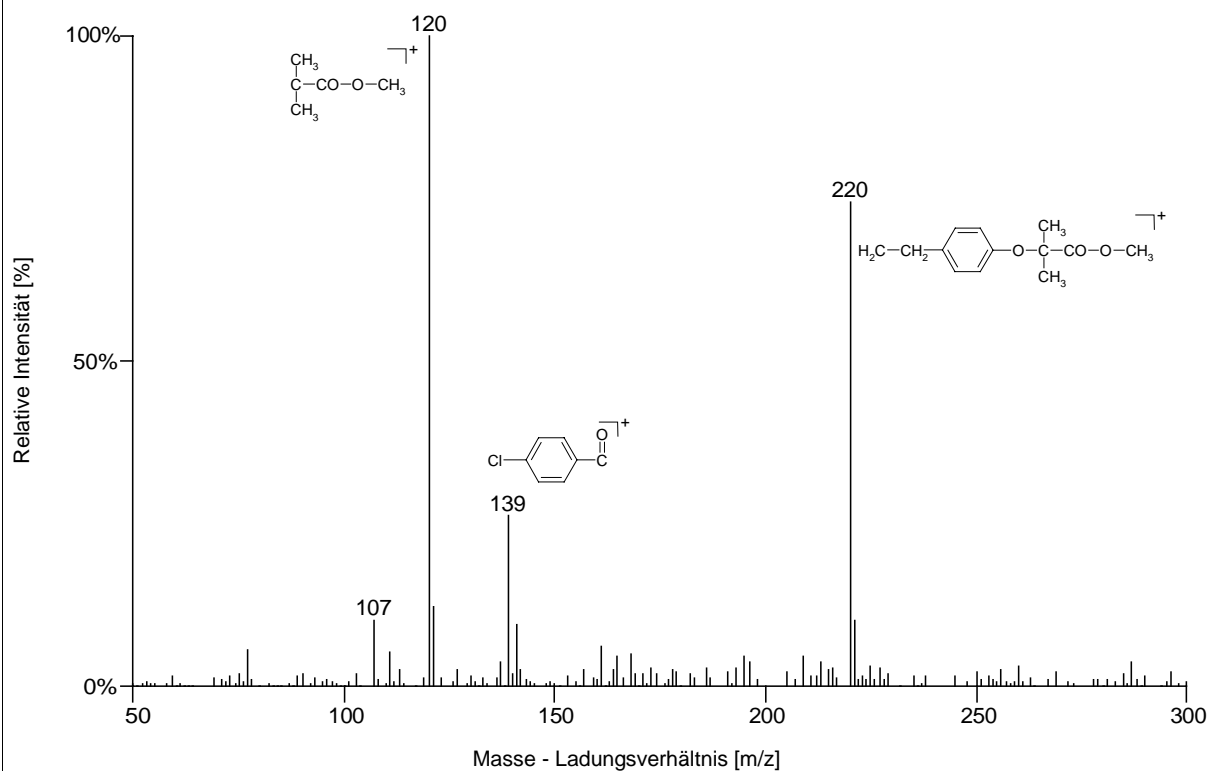
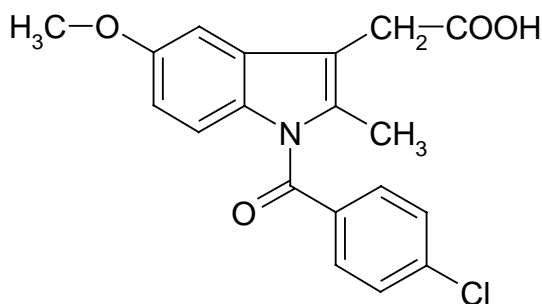
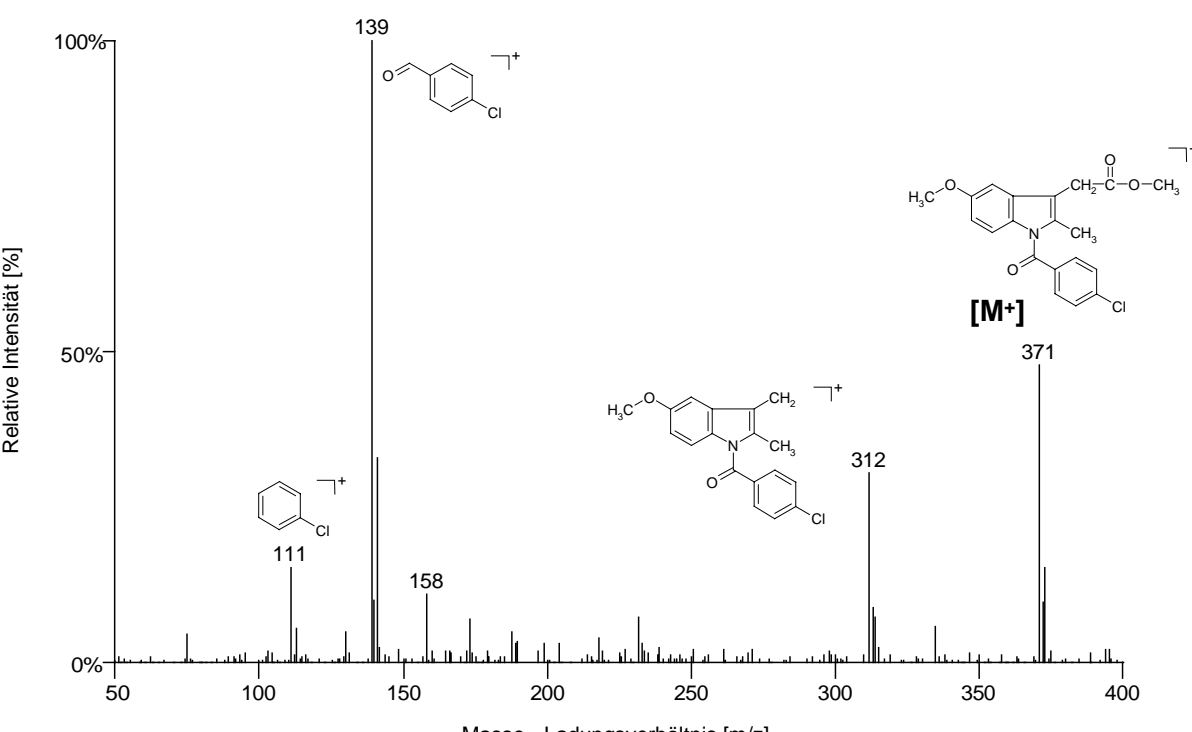


Tabelle 78: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten polaren Arzneimittlrückstände (**Fortsetzung**).

<p>Substanzbezeichnung: <b>Indometacin</b></p> <p>Summenformel: <math>C_{19}H_{16}ClNO_4</math></p> <p>CAS-Nr.: 53-86-1</p> <p>Molekulargewicht: 357,8 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – Methylester</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

### 8.5.2 Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen

Tabelle 79: Konzentrationen der Lösungen, die bei den Untersuchungen polarer Arzneimittelrückstände verwendet wurden.

Verbindung	Stammlösung [mg/l]	Lösung für Direktinjektionen [µg/l]	Multi-Level-Lösungen für die SPME-Versuche [µg/l]			
			Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
Clofibrinsäure	1008	1008	0,252	1,008	2,016	4,032
Ibuprofen	964	964	0,241	0,964	1,928	3,856
Gemfibrozil	965	965	0,241	0,965	1,930	3,860
Fenoprofen	858	858	0,215	0,858	1,716	3,432
Ketoprofen	988	988	0,247	0,988	1,976	3,952
Diclofenac	911	911	0,228	0,911	1,822	3,644
Bezafibrat	969	969	0,242	0,969	1,938	3,876
Indometacin	973	973	0,243	0,973	1,946	3,892

### 8.5.3 Zur Quantifizierung verwendete Fragmentationen

Tabelle 80: Für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen (m/z) von Derivaten der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände. Bei den mittels MS/MS untersuchten Verbindungen Bezafibrat und Indometacin sind die Targetionen ebenfalls angegeben.

Verbindung	nachgewiesen als	Targetion (MS/MS)	charakteristische, für die Quantifizierung verwendete Fragmentationen (m/z)
Clofibrinsäure	Methylester	-	128, 228
Ibuprofen	Methylester	-	161, 220
Gemfibrozil	Methylester	-	83, 143
Fenoprofen	Methylester	-	197, 256
Ketoprofen	Methylester	-	105, 209, 268
Diclofenac	Methylester	-	214, 242, 309
Bezafibrat	Methylester	220	120
Indometacin	Methylester	371	139, 312



## 8.5.4 Validierungskennndaten

Tabelle 81: Validierungskennndaten der Bestimmung von polaren Arzneimittelrückständen mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit **Diazomethan** im 10 ml Glasvial.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,25 – 4,0 µg/l, 4 Niveaus)
Clofibrinsäure	Methylester	0,05	0,9962
Ibuprofen	Methylester	0,05	0,9994
Gemfibrozil	Methylester	0,10	0,9997
Fenoprofen	Methylester	0,05	0,9993
Ketoprofen	Methylester	0,07	0,9997
Diclofenac	Methylester	0,05	0,9993
Bezafibrat	Methylester	0,12	0,9979
Indometacin	Methylester	0,10	0,9999

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 4, c = 1 µg/l	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 8 ml
Clofibrinsäure	Methylester	3,8	13,0
Ibuprofen	Methylester	4,1	16,9
Gemfibrozil	Methylester	4,3	19,4
Fenoprofen	Methylester	4,0	21,6
Ketoprofen	Methylester	4,6	18,8
Diclofenac	Methylester	9,5	4,8
Bezafibrat	Methylester	4,6	0,75
Indometacin	Methylester	9,3	1,48

Tabelle 82: Validierungskennndaten der Bestimmung von polaren Arzneimittelnrückständen mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit **TMSH** im Injektor des Gaschromatographen.

Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG), S/N = 3 [µg/l]	Korrelationskoeffizient (r) (0,25 – 4,0 µg/l, 4 Niveaus)
Clofibrinsäure	Methylester	0,07	0,9915
Ibuprofen	Methylester	0,05	0,9955
Gemfibrozil	Methylester	0,20	0,9933
Fenoprofen	Methylester	0,03	0,9992
Ketoprofen	Methylester	0,10	0,9964
Diclofenac	Methylester	0,08	0,9938

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 4, c = 1 µg/l
Clofibrinsäure	Methylester	7,0
Ibuprofen	Methylester	6,9
Gemfibrozil	Methylester	7,9
Fenoprofen	Methylester	7,3
Ketoprofen	Methylester	8,6
Diclofenac	Methylester	9,4

## 8.6 Phenylsulfonamide

## 8.6.1 Molekülstrukturen und EI-Massenspektren

Tabelle 83: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten Industriechemikalie HPS und deren Abbauprodukte.

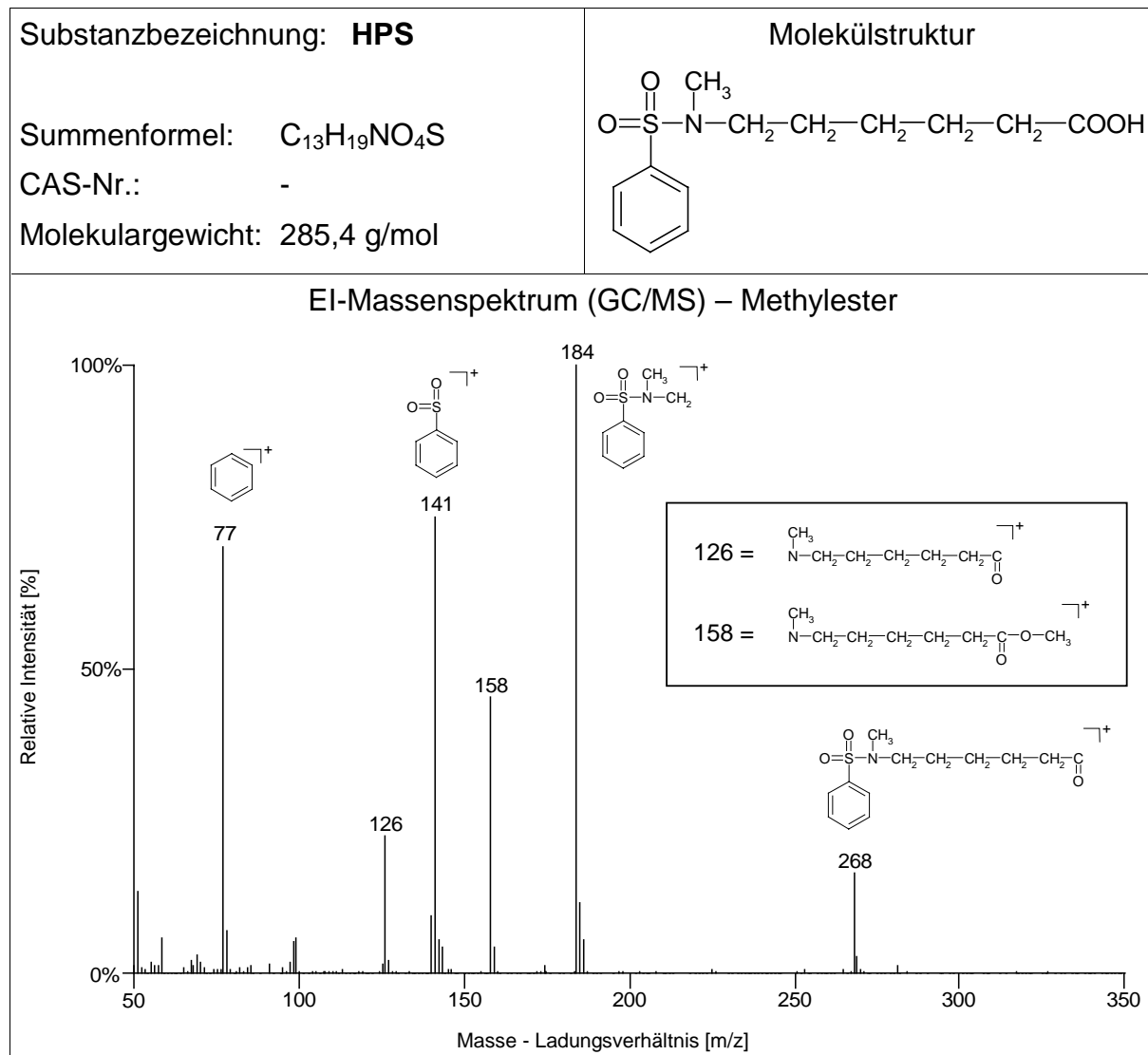


Tabelle 83: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten Industriechemikalie HPS und deren Abbauprodukte (**Fortsetzung**).

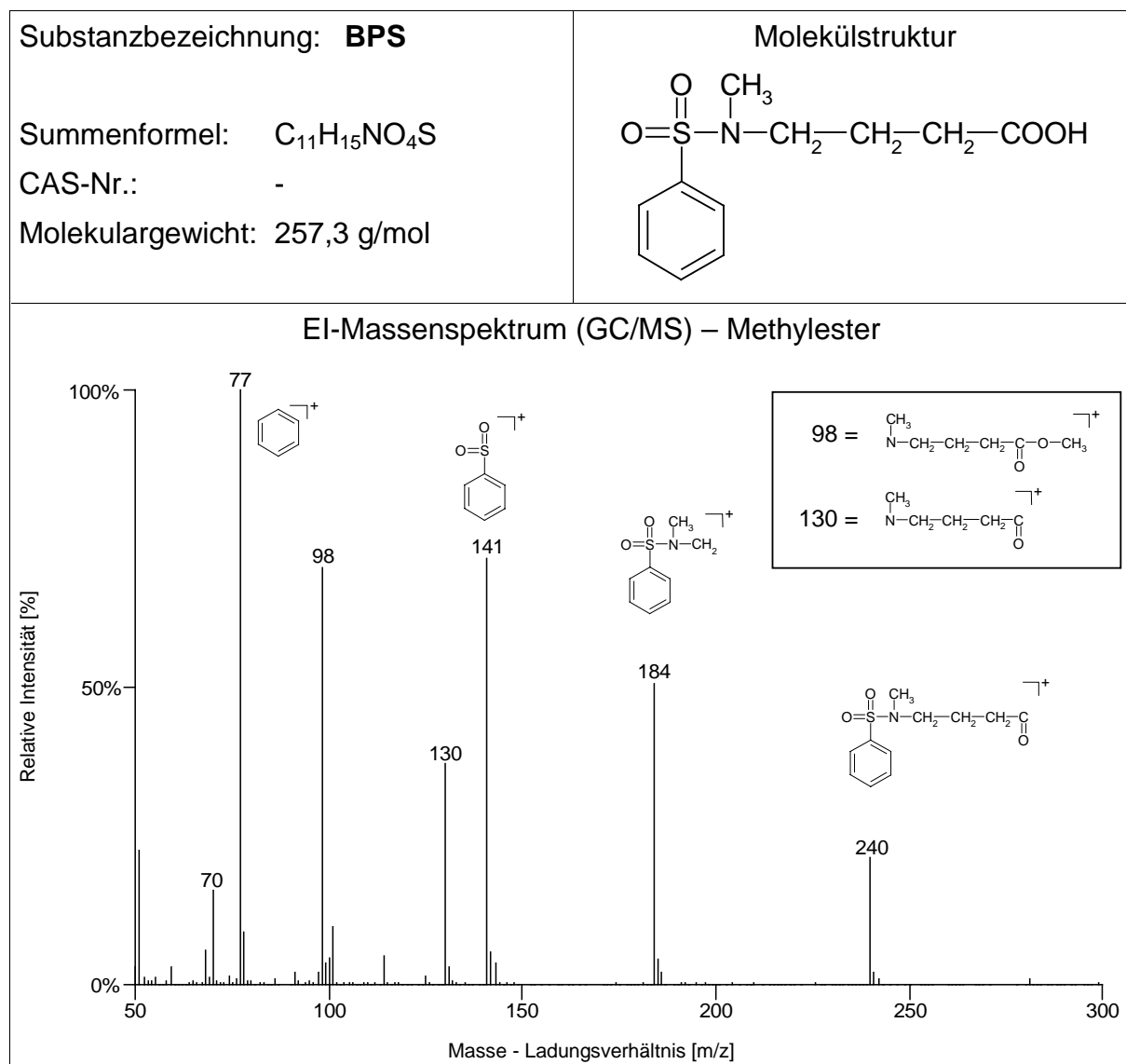
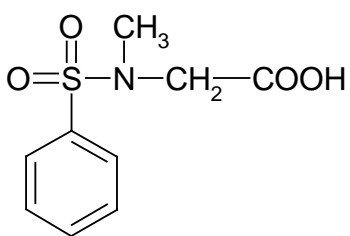
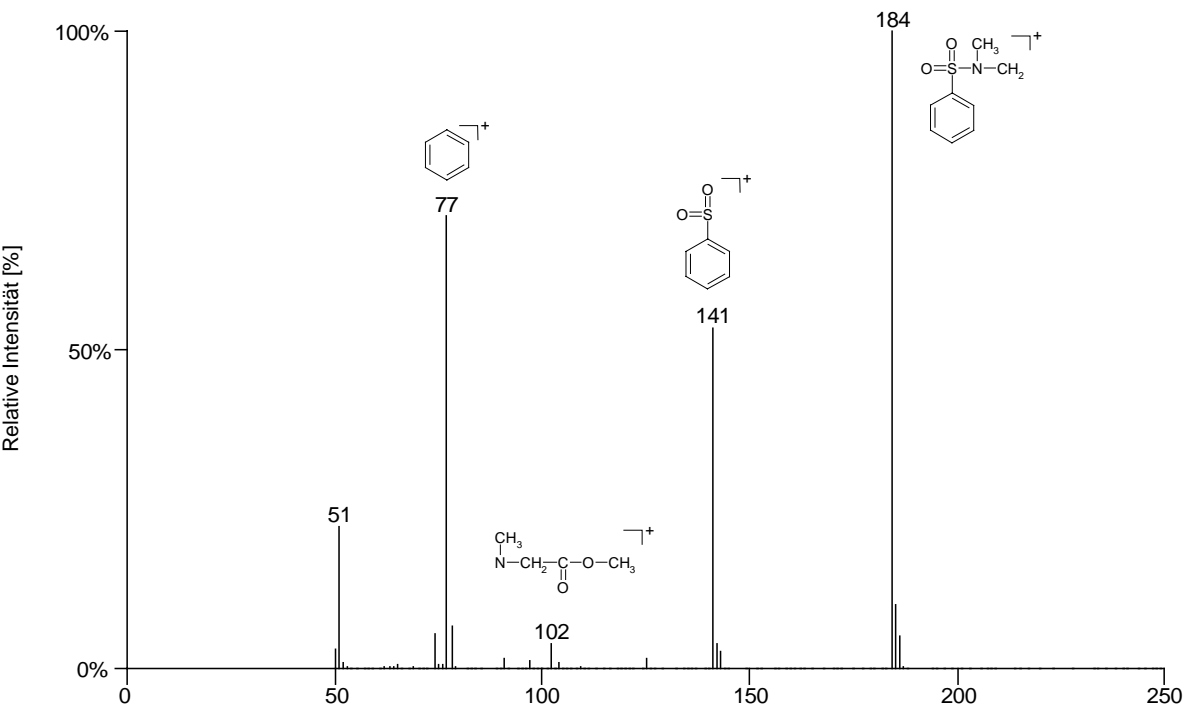


Tabelle 83: Molekülstrukturen und GC/MS-Massenspektren der untersuchten Industriechemikalie HPS und deren Abbauprodukte (**Fortsetzung**).

<p>Substanzbezeichnung: <b>SPS</b></p> <p>Summenformel: <math>C_9H_{11}NO_4S</math></p> <p>CAS-Nr.: -</p> <p>Molekulargewicht: 229,3 g/mol</p>	<p>Molekülstruktur</p> 
<p>El-Massenspektrum (GC/MS) – Methylester</p>  <p>Relative Intensität [%]</p> <p>Masse - Ladungsverhältnis [m/z]</p>	

### 8.6.2 Für die Untersuchungen eingesetzte Lösungen

Tabelle 84: Konzentrationen der Lösungen, die bei den Untersuchungen von Phenylsulfonamiden verwendet wurden.

Verbindung	Stammlösung [g/l]	Lösung für Direktinjektionen [µg/l]
SPS	1,35	1000
BPS	0,62	1000
HPS	0,50	1080

Verbindung	Multi-Level-Lösungen für die SPME-Versuche [µg/l]		
	Level 1	Level 2	Level 3
SPS	0,99	4,95	9,90
BPS	1,00	5,00	10,00
HPS	1,08	5,40	10,80

Verbindung	Multi-Level-Lösungen für die SPME-Versuche [µg/l]		
	Level 4	Level 5	Level 6
SPS	14,85	24,75	49,60
BPS	15,00	25,00	50,00
HPS	16,20	27,00	54,15

### 8.6.3 Zur Quantifizierung verwendete Fragmentionen

Tabelle 85: Targetionen und für die Quantifizierung verwendete Fragmentionen (m/z) von Derivaten der untersuchten Phenylsulfonamide.

Verbindung	nachgewiesen als	Targetion (MS/MS)	charakteristische, für die Quantifizierung verwendete Fragmentionen (m/z)
SPS	Methylester	184	77, 141
BPS	Methylester	184	77, 141
HPS	Methylester	184	77, 141

### 8.6.4 Validierungskennndaten

Tabelle 86: Validierungskennndaten der Bestimmung von Phenylsulfonamiden mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan.

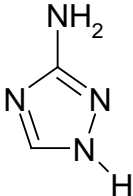
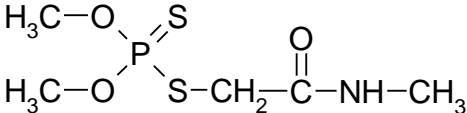
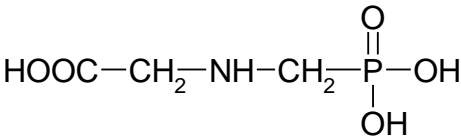
Verbindung	nachgewiesen als	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/l], S/N = 3	Korrelationskoeffizient (r) (1 – 50 µg/l, 5 Niveaus)
SPS	Methylester	0,70	0,9928
BPS	Methylester	0,40	0,9991
HPS	Methylester	0,07	0,9992

Verbindung	nachgewiesen als	RSA [%], n = 10, c = 5 µg/l	Anreicherungsrate [%], V <sub>Wasser</sub> = 8 ml
SPS	Methylester	11,4	0,01
BPS	Methylester	3,4	0,06
HPS	Methylester	4,8	0,40

## 8.7 Substanzen der Gruppe 5

## 8.7.1 Molekülstrukturen

Tabelle 87: Molekülstrukturen von Verbindungen der Gruppe 5.

Substanzinformationen	Molekülstruktur
Substanzbezeichnung: <b>Amitrol</b>  Summenformel: $C_2H_4N_4$ CAS-Nr.: 61-82-5 Molekulargewicht: 84,1 g/mol	
Substanzbezeichnung: <b>Dimethoat</b>  Summenformel: $C_5H_{12}NO_3PS_2$ CAS-Nr.: 60-51-5 Molekulargewicht: 229,2 g/mol	
Substanzbezeichnung: <b>Glyphosat</b>  Summenformel: $C_3H_8NO_5P$ CAS-Nr.: 1071-83-6 Molekulargewicht: 169,1 g/mol	
Substanzbezeichnung: <b>AMPA</b>  Summenformel: $CH_6NO_3P$ CAS-Nr.: - Molekulargewicht: 111,0 g/mol	